

Die Hydrierung von CO_2 zu CH_3OH unter überkritischen Bedingungen

-Eine reaktionstechnische Untersuchung-

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Titels eines



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Björn Kommoß, Master of Science

aus Berlin

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. G. Vogel

Korreferentin:

Prof. Dr. B. Albert

Tag der Einreichung:

25. Mai 2016

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Juli 2016

Darmstadt 2016

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 2011 bis Mai 2016 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der **Technischen Universität Darmstadt** unter der Leitung von **Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel** angefertigt.

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert worden:

Veröffentlichung

„Selektive katalytische Umsetzung von H_2 mit CO_2 zu Kraftstoffen unter überkritischen Bedingungen“
(Tagungsbeitrag)

B. Kommoß, C. Mokou, E. Hocke, H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, 86, 9, 1434.

E. Hocke, B. Kommoß, G. H. Vogel, *Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol under supercritical conditions*, Energy (IYCE) 5th International Youth Conference 2015, Pisa, 27.-30.05.2015.

Vorträge

B. Kommoß, C. Mokou, E. Hocke, H. Vogel, *Selektiv katalytische Umsetzung von H_2 mit CO_2 zu Kraftstoffen unter überkritischen Bedingungen*; Präsentation, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, Aachen, 29.09.-02.10.2014.

E. Hocke, B. Kommoß, G. H. Vogel, *Catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol under supercritical conditions*, Energy (IYCE) 5th International Youth Conference 2015, Pisa, 27.-30.05.2015.

Poster

B. Kommoß, E. Hocke, H. Vogel, *CO_2 -Hydrierungsreaktionen*, Posterbeitrag, 2nd Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Chemistry and Polymers, Essen, 7.-9.12.2013.

B. Kommoß, H. Vogel, *CO_2 -Hydrierungsreaktionen*, Posterbeitrag, 6. Darmstädter Energie-Konferenz – Multidisziplinäre Aspekte der Energiewende, Darmstadt, 27.02.2014.

B. Kommoß, H. Vogel, *CO_2 -Hydrierungsreaktionen*, Posterbeitrag, 47. Tagung Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.-14.03.2014.

E. Hocke, B. Kommoß, H. Vogel, *CO_2 -Hydrierung mit Solar- H_2 zu Methanol unter überkritischen Bedingungen*, Posterbeitrag, 48. Tagung Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13.03.2015.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit möchte ich all denen danken, die mich in dieser Zeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Ermöglichung der Promotion in einem dem Arbeitskreis neuen Themenfeld, die Betreuung der Arbeit und sein entgegengebrachtes Vertrauen.

Prof. Dr. Barbara Albert für die Übernahme des Korreferats.

Der Exzellenz-Graduiertenschule *Energy Science and Engineering* für die Aufnahme als Kollegiat und die Teilnahme an den zahlreichen, interdisziplinären Veranstaltungen.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für die fruchtbaren Hilfestellungen und Anregungen.

Dr.-Ing. Nadine Dürr für ihre Hilfe, Vorbildfunktion, moralische Unterstützung. Es war und wird eine klasse Zeit werden.

Dem ganzen Spitzenteam Büro Nr. 1 für die tolle, unterhaltsame und entspannte Zeit, auch in schweren Zeiten. Wir haben uns toll unterstützt und geholfen. Dem ganzen CO₂-Team, Stippy und den Waldhörnchen, für die gefochtenen Kämpfe im Labor und mit der CO₂-Pumpe.

All den betreuten Absolventen und Praktikanten (Dipl.-Ing. Ahmet Korkmaz, M.Sc. Christina Mokou, M.Sc. Elisabeth Hocke, M.Sc. Kevin Vogel, B.Sc. Michael George, B.Sc. Katharina Jeschonek, B.Sc. Fabian Schmitt, M.Sc. Niklas Gora, M.Sc. Dominik Ohlig) für die tatkräftige Unterstützung, den Fleiß und ihrem Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis für die tolle Zusammenarbeit und den Zusammenhalt während des Umzugs.

Den Werkstätten der TU Darmstadt für die schnellen und unkomplizierten Hilfen.

Meinen Familien in Berlin und Essen sowie meinen Freunden Dr. Kateryna Kravschenko, Dr.-Ing. Nadine Dürr und M.Sc. Tobias Schlattmann für den Rückhalt und bedingungslose Unterstützung und Liebe. Danke, dass ihr an mich geglaubt habt und mir immer wieder Kraft gebt.

„Kunst und Wissenschaft, Forschung und Lehre sind frei. ...“

Auszug aus dem Grundgesetz der *Bundesrepublik Deutschland* – Paragraph 5 Absatz 3

Inhaltverzeichnis

Inhaltverzeichnis	v
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Motivation zur Verwendung von CO ₂ als C ₁ -Baustein	4
2.1.1 Antrieb zur CO ₂ -Forschung	4
2.1.2 CO ₂ als Energiespeicher für die Speicherung regenerativer Energie	6
2.1.3 CH ₃ OH als Energieträger im CO ₂ -Kreislauf	9
2.2 CH ₃ OH – Herstellung aus CO und CO ₂	12
2.2.1 Konventionelle CH ₃ OH-Synthese aus H ₂ /CO/CO ₂	13
2.2.2 CO ₂ -Hydrierung zu CH ₃ OH	14
2.2.3 Präparative Aspekte des Katalysator-Systems Cu-Zn-Al	21
2.3 Physikalische Eigenschaften von überkritischen Fluiden und deren Mischungen	22
2.3.1 Physikalische Eigenschaften von überkritischen Fluiden	22
2.3.2 Dichten von CO ₂ -H ₂ -Gemischen	27
2.3.3 Phasenverhalten von H ₂ O und CH ₃ OH in CO ₂ -H ₂ -Gemischen unter überkritischen Bedingungen	29
2.4 Zustandsgleichungen – Thermodynamische Berechnung von Gleichgewichten	32
3 Experimenteller Teil	35
3.1 Apparatives	35
3.1.1 Aufbau der Batch-Apparatur	35
3.1.2 Aufbau des kontinuierlich betriebenen Versuchsstands	36
3.1.3 Aufbau der Biegeschwingerapparatur	38
3.1.4 HPLC-Analytik	39
3.1.5 IR-Spektroskopie	40
3.1.6 Aufbau der Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TG/DTA)	40
3.1.7 BET-Oberflächenbestimmungen	40
3.1.8 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenbeugung (EDX)	41
3.1.9 Transmissionselektronenmikroskopie	41
3.1.10 Röntgenbeugung	41
3.2 Präparatives und Experimentelles	41

3.2.1	Katalysatorpräparation von CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ -Katalysatoren	41
3.2.2	Versuchsdurchführung in der Batch-Anlage	42
3.2.3	Versuchsdurchführung der kontinuierlich durchgeführten Versuche	43
3.2.4	Probennahme und -vorbereitung zur HPLC-Analyse	44
3.2.5	Durchführung der Dichte-Messungen	44
3.2.6	Durchführung der Phasenversuche	45
3.2.7	Versuchsdurchführung der TG-H ₂ -Versuche	45
4	Auswertung und Ergebnisse	46
4.1	Auswertung	46
4.1.1	Auswertung der Batch-Versuche	46
4.1.2	Auswertung der kontinuierlichen Versuche	49
4.1.3	Thermodynamische Auswertung	51
4.1.4	Auswertung der Dichtemessungen	53
4.1.5	Auswertung der IR-Analytik der kontinuierlich betriebenen Reaktoren	56
4.1.6	Auswertung der HPLC-Analyse der flüssigen Proben	57
4.1.7	Auswertung der TG-H ₂ zur Bestimmung des Reduktionsgrads	58
4.2	Ergebnisse und Diskussion	59
4.2.1	Vorversuche	59
4.2.1.1	Batch-Reaktor	59
4.2.1.2	Vorversuche im CSTR	62
4.2.2	Probleme der Förderung des CO ₂ -Feeds	67
4.2.3	CH ₃ OH-Synthese aus CO ₂ – eine reaktionstechnische Untersuchung	70
4.2.3.1	Charakterisierung und Aktivierung des CZA-Katalysators	70
4.2.3.2	Eine thermodynamische Betrachtung	75
4.2.3.3	Einfluss der Belastung	80
4.2.4	Phasenverhalten vom Reaktionssystem	86
4.2.4.1	Bestimmung der Misch- und Exzess-Dichte von H ₂ -CO ₂ -Mischungen	86
4.2.4.2	Untersuchung des Phasenverhaltens	95
4.2.5	Verfahrensvorschlag	97
5	Zusammenfassung und Ausblick	100
6	Literaturverzeichnis	105

7	Abkürzungsverzeichnis	113
8	Chemikalienübersicht	119
9	Anhang	120
9.1	Dichten der H ₂ -CO ₂ -Gemische	120
9.2	Koeffizienten der <i>Redlich-Kister</i> -Anpassung für H ₂ -CO ₂ -Gemische	121
9.3	Charakteristischen Größen	122
9.4	Berechnungen der charakteristischen Größen mit AspenPlus®	124
9.5	Verfahrensvorschlag – Details zur Simulation	124
9.6	Katalysatoreigenschaften	129
	Lebenslauf	132

1 Einleitung und Motivation

Energie ist in all den facettenreichen Erscheinungsformen unverzichtbar für unseren Alltag. Die am universellsten einsetzbare Erscheinungsform der Energie, ist jene, mit der wir permanent in Kontakt stehen: die elektrische Energie. Bekannte Energieträger, die sich zu elektrischer Energie umwandeln lassen, sind Erdgas, Kohle und Erdöl. Die begrenzte Verfügbarkeit dieser Ressourcen veranlasste die Suche nach neuen Energiequellen. Eine dieser neuen Quellen ist die Nutzung solarer Energie direkt über die Sonneneinstrahlung (Photovoltaik) oder indirekt über Windenergiekonverter zur Gewinnung elektrischer Energie. Der Antrieb liegt in der gesellschaftlich-politisch gewünschten Energiewende in Deutschland und in anderen Ländern auf der Welt. Die fortschreitende Substitution der fossilen Energieträger durch die regenerativen Energiequellen offenbart zunehmend die Problematik der schlechten Speicheroptionen elektrischer Energie. Eine Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie, gespeichert in der Bindung zweier Wasserstoffatome, stellt einen Ausweg dar, löst aber nicht zufriedenstellend das Problem der schlechten Speicherbarkeit. Die Speicherung kann zwar bereits leichter aber nicht ausreichend erfolgen und birgt zusätzlich ein nicht zu unterschätzendes Gefahrenpotential. Der technische und der damit verbundene energetische Aufwand sind ebenso bedeutend. Eine weiterführende Verarbeitung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und deren Oxygenaten wäre daher wünschenswert. Denn flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzin- und Dieselfractionen oder Methanol CH_3OH besitzen den Vorteil einer bestehenden Infrastruktur und des leichten Transports.

Als mögliche Kohlenstoffquelle wird Kohlendioxid CO_2 in Betracht gezogen. Einerseits ist CO_2 als klimaschädliches Gas aufgrund seines Treibhauseffektes bekannt und andererseits wird es in sehr großen Mengen durch die energetische Verwertung fossiler Rohstoffe in stationären und mobilen Quellen ausgestoßen. Durch die leichte Isolierung wäre CO_2 ein potentieller Kandidat zur Speicherung für über regenerative Quellen gewonnene Energie. Eine Schlüsselkompetenz zur Nutzbarmachung des CO_2 als Energiespeicher ist dessen Hydrierung, die katalytisch erfolgt.

Ein mögliches Produkt der CO_2 -Hydrierung ist CH_3OH , das bereits Anwendung in der großtechnischen Herstellung als Basischemikalie für eine Vielzahl an Folgeprodukten sowie als Kraftstoffzusatz zur Erhöhung der Oktanzahl findet. Im Jahr 2013 wurden 63 Mio. t CH_3OH hergestellt.^[MMS-2013] Die Tendenz ist steigend. Die konventionelle Rohstoffbasis besteht auf Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H_2 , die über Steam-Reforming oder Kohlevergasung

gewonnen werden. Hierbei wird ein kleiner Teil CO_2 dem Feed beigelegt. Das Wissen zur katalytischen Umsetzung von kleinen Mengen CO_2 zu CH_3OH unter Beisein von CO ist bereits bekannt und ist für die Anwendung optimiert und großtechnisch im Einsatz.

Die Auswirkungen der Veränderung des Feeds von kleinen Mengen CO_2 im Synthesegas zu einem CO -freien $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Feed sind unbekannt. In erster Instanz kann das verfahrenstechnische Konzept bestehen bleiben. Aber es stellen sich Herausforderungen an das Katalysatorsystem. Das ursprüngliche Katalysatorsystem auf Basis von Kupfer, Zink und Aluminium wurde auf das konventionelle Synthesegas optimiert, obwohl die Wirkungsweise des Katalysators bis heute im Detail nicht eindeutig geklärt ist. Über Isotopenaustauschexperimente ist CO_2 als Kohlenstoffquelle des CH_3OH identifiziert worden. CO_2 als mechanistische Ausgangskomponente für die CH_3OH -Synthese deutet auf eine gute Umsetzbarkeit hin, CH_3OH aus CO_2 zu bilden. In der klassischen Synthese scheint ein Folgemechanismus von CO über CO_2 zu CH_3OH naheliegend. Somit erscheint CO_2 als Kohlenstoffquelle des CH_3OH als vielversprechend und das Katalysatorsystem Cu-Zn-Al ebenso als guter Ausgangspunkt.

Zum Ziel dieser Arbeit wurde der Einblick in die CO_2 -Hydrierung unter überkritischen Bedingungen gesetzt, wozu eine Versuchsanlage ausgelegt, konstruiert und in Betrieb genommen wird. Zu Beginn wird ein Katalysatorscreening für eine Reihe von Hydrierkatalysatoren zur CO_2 -Hydrierung durchgeführt und evaluiert. Der hohe Druck von 150 bar verspricht höhere CO_2 -Umsätze und CH_3OH -Raum-Zeit-Ausbeuten im Vergleich zur konventionellen Synthese. Diese Vorteile führen bei einer Verfahrensauslegung zu kleineren folglich kostengünstigeren Apparaten bei gleichzeitig höherer Rohstoffeffizienz, die zu einer besseren Wirtschaftlichkeit beitragen.

Im Mittelpunkt der Untersuchung steht die CO_2 -Hydrierung zu CH_3OH an einem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -System, um das Verhalten der heterogenen Katalyse in einem kontinuierlichen gerührten Kessel und in einem Rohrreaktor zu prüfen. Hierfür wird zuerst eine stabile Präparationsmethode für einen Modellkatalysator ermittelt und die hergestellten Katalysatoren werden charakterisiert. Anhand von Verweilzeit- und Feedvariationen sollen Erkenntnisse über den Mechanismus der CO_2 -Hydrierung und die mögliche Quelle des CO , CH_3OH oder CO_2 , gewonnen werden.

Zum besseren Verständnis der Phasen- und Dichtezustände des $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Systems und den zusätzlichen Bestandteilen des Produktstroms wurden Dichten von $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Gemischen unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt und eine Phasenuntersuchung des Produktstroms

durchgeführt. Die schlechte Löslichkeit von H_2O und CH_3OH in überkritischem CO_2 besitzt das Potential aus den vorliegenden Gleichgewichten die Produkte *in situ* zu entfernen, um so das Gleichgewicht zu verschieben. Ein hoher H_2 -Anteil verschlechtert zunehmend die Lösungseigenschaften des Gemischs für H_2O und CH_3OH und sollte so diesem gewünschten Effekt förderlich sein.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird zum einen im Detail der Antrieb der CO₂-Forschung erläutert. Zuerst treten die Aspekte in den Fokus, warum CO₂ als C₁-Baustein und Energiespeichermedium in Betracht gezogen wird. Zum anderen wird das für diese Arbeit relevante literaturbekannte Wissen der CO₂-Verwertung und -Umsetzung anhand von technisch realisierten und realisierbaren Prozessen vorgestellt sowie Einblicke in die mechanistische Betrachtung der CO₂-Hydrierung zu CH₃OH gegeben. Anschließend wird CO₂ als Reaktionsmedium mit dessen physikochemischen Eigenschaften als Reinstoff und in Mischung vorliegend dargestellt.

2.1 Motivation zur Verwendung von CO₂ als C₁-Baustein

2.1.1 Antrieb zur CO₂-Forschung

Im September 1987 wurde von 197 Ländern ein völkerrechtlich verbindlicher Vertrag des Umweltrechts zur Reduzierung und schließlich vollständigen Abschaffung der Emissionen (Verwendung) von fluor-, chlor- und bromhaltigen Chemikalien, welche stratosphärisches Ozon zerstören, abgeschlossen. 10 Jahre später, 1997, erfolgte der Abschluss des Kyoto-Protokolls als Zusatz zur Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen zur Reduzierung der Treibhausgase CO₂, CH₄ (Methan), N₂O (Distickstoffoxid, Lachgas), Fluorkohlenwasserstoffe, perfluorierte Kohlenwasserstoffe und SF₆ (Schwefelhexafluorid).^[IPC-2007] Die industrialisierten Vertragsstaaten legten fest die Treibhausgasemissionen im Zeitraum von 2008 bis 2012 um durchschnittlich 5,2 % unter das Niveau des Referenzjahres zu reduzieren. Das Basisjahr variiert in Abhängigkeit des Treibhausgases und des Vertragslandes. Als Basisjahr gilt in der Regel 1990. Die Aufteilung der Reduktionsraten teilen sich unterschiedlich auf die Länder auf. Deutschland hatte sich verpflichtet seine Treibhausgasemissionen um 21 % zu senken.^[IPC-2001]

Dem CO₂ kommt eine besondere Rolle zu, denn unter den Treibhausgasen in der Atmosphäre nehmen die anthropogenen CO₂-Emissionen aufgrund der Quantität eine bedeutende Stellung ein. Im Jahr 2012 wurden weltweit 32 Gt CO₂ emittiert. Zu Beginn der industriellen Revolution lag dieser Wert bei nahezu null.^[IEA-2014] Die großen Mengen an anthropogen ausgestoßenem CO₂ erscheinen dennoch vergleichsweise gering zu jährlich 550 Gt emittierten CO₂ aus natürlichen Quellen.^[IPC-2001] Auf Basis dieser natürlichen Quellen beruht zum Teil der natürliche Treibhauseffekt und ermöglicht das Leben auf der Erde. Trotz der im Vergleich geringen Mengen an anthropogen verursachtem CO₂ haben diese Auswirkungen auf den CO₂-Gehalt in der Atmosphäre. Der CO₂-Gehalt ist im letzten Jahrzehnt (2005 - 2014) jährlich um

2,1 ppm gestiegen, sodass dieser im Jahr 2014 im Durchschnitt 399 ppm betrug.^[Noa-2014] In den letzten Jahrzehnten erfolgte der Anstieg immer stärker. Eine mit dem steigenden CO₂-Gehalt einhergehende Temperaturerhöhung der Erde gibt Anlass, dass der gestiegenen CO₂-Konzentration einen gewissen Einfluss auf den Treibhauseffekt zu zusprechen ist. Da das Klima auf der Erde ein sehr komplexes Thema ist und unter Einfluss mehrerer terrestrischer und extraterrestrischer Faktoren steht, soll hier an dieser Stelle nicht weiter auf mögliche Einflussfaktoren und Ursachen des Klimawandels durch CO₂ eingegangen werden.

Die zuvor genannte Problematik war Anlass sich eingehender mit dem Molekül CO₂ und dessen Speicherungs- und Verwertungsstrategie zu beschäftigen. Dabei wurde ein Gesamtkonzept für das CO₂-Management aufgestellt, das auf drei Strategien beruht: Vermeidung, Verwertung und Speicherung.^[Pos-2009] Die Vermeidung von CO₂-Emissionen hat die oberste Priorität. Denn jedes weitere Verfahren zur Verwertung oder Speicherung erfordert zusätzliche Energie und erzeugt somit auch CO₂. Die Speicherung von CO₂ mit Hilfe der CCS-Strategie (*carbon capture and storage*) ist mit erheblichem Aufwand verbunden, der sich im zusätzlichen Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß niederschlägt. Ein wichtiges Kriterium ist hierbei, dass das Speicherungsverfahren mehr CO₂ speichert, als es durch Abtrennung, Aufreinigung und Speicherung ausstößt. Zudem muss eine sichere Lagerung des CO₂ über einen langen Zeitraum (Jahrhunderte) gewährleistet sein. Das schwierige Erfüllen nur dieser beiden genannten Kriterien stellt das Verfahrenskonzept vor enorme sozio-ökonomische Herausforderungen, sodass dies kontinuierlich in den Hintergrund des Interesses gerückt ist. Die Verwendung des CO₂ als Synthesebaustein und nicht als Abfall kann die Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzepts verbessern, indem die Wertschöpfung durch die stoffliche Nutzung von CO₂ berücksichtigt wird. Für ökologisch sinnvolle Verfahrenskonzepte zur CO₂-Verwertung ist die Verwendung von Sonnenenergie eine Grundvoraussetzung. Dies setzt eine ausreichende und beständige Verfügbarkeit dieser Energien voraus. Dennoch kann über die chemische Umsetzung von CO₂ keine wesentliche Reduktion der globalen CO₂-Emission bewirkt werden, weil sich das Potential der chemischen Industrie, CO₂ zu verwerten, nach Schätzungen lediglich auf höchstens 1 %, bezogen auf die globalen CO₂-Emissionen, beläuft. Über die Herstellung von Kraftstoffen wären ein Verbrauch von 10 % der globalen CO₂-Emissionen denkbar.^[Pos-2009]

Die geringe Verweilzeit, während das CO₂ in Form von Kraftstoff vorliegt, spricht gegen eine langfristige und wirkungsvolle Speicherung des CO₂, aber für eine nachhaltige Lösung zur Speicherung von Energie aus regenerativen Quellen. Eine Verknüpfung beider Problematiken schafft positive Synergien und führte neben dem Überangebot an CO₂ und der

prognostizierten Verknappung fossiler Rohstoffe (sowohl Erdöl als auch Erdgas und Kohle) zum Umdenken bei der Zielsetzung der CO₂-Verwertung. CO₂ bietet ein ernstzunehmendes Potential regenerative Energie zu speichern und über eine realisierbare, bereits bestehende Infrastruktur zu etablieren. So besteht ein in sich schlüssiges Konzept auf Basis von Sonnenenergie und CO₂ und eine nachhaltige Alternative zur Bereitstellung regenerativer Energie.

2.1.2 CO₂ als Energiespeicher für die Speicherung regenerativer Energie

Für eine zielgerichtete großtechnische Nutzung von CO₂ muss dieses in großen Mengen zur Verfügung stehen. Die drei größten Emissionssektoren für CO₂ sind die Produzenten von Elektrizität und Wärme (42 %), das Transportwesen (23 %) und die verarbeitende Industrie (20 %).^[IEA-2014] Da sich das Transportwesen als diffuse CO₂-Quelle auszeichnet, werden die Kraftwerke zur Elektrizitäts- und Wärmebereitstellung und die Industrie als stationäre kontinuierliche CO₂-Quellen in Betracht gezogen. Mittelfristig (nächsten 50 - 100 Jahren) kann nicht auf fossile Energieträger verzichtet werden. In diesem Zeitraum fällt das CO₂ aus diesen Quellen mit CO₂-Gehalten von ca. 10 % (L L⁻¹) an. Als CO₂-Isolierungsverfahren kommen aktuelle chemische und physikalische Wäschen^[Aus-2009] wie Pottaschewäsche, Aminwäschen oder das *Rectisol*-Verfahren zum Einsatz, aber auch das *ChemicalLoop*-^[Epp-2009] oder *OxyFuel*-Verfahren, bei denen CO₂ in hoher Konzentration anfällt.

Der Kohlenstoff im CO₂ besitzt die Möglichkeit in der Oxidationsstufe von C⁺⁴ zu C⁻⁴ bis zu acht Elektronen im Fall vom Kohlenstoff im CH₄ aufzunehmen und bietet so eine Grundvoraussetzung als effektiver Energiespeicher für Sonnenstrahlung. Die gängigste Nutzform solarer Energie ist die elektrische Energie, welche aus solarer Strahlung über die Wandlungstechnologien der Photovoltaik, Wind- oder Wasserenergiekonverter in Elektrizität überführt wird.

Rechnerisch steht ausreichend Strahlungsleistung der Sonne zur Verfügung. *Vogel* zeigte in einer übersichtlichen Rechnung, dass sich der Energieeintrag der Sonne auf der Erde auf $22 \cdot 10^4 \text{ MW h a}^{-1}$ pro Mensch beläuft. Der durchschnittliche Weltenergiebedarf im Jahr 2010 belief sich auf 20 MW h a^{-1} pro Mensch, wobei dieser sehr heterogen verteilt ist, sodass im Jahr 2013 der Primärenergieverbrauch in Deutschland 48 MW h a^{-1} pro Einwohner betrug.^[Enb-2014, Vog-2014, Pla-2007] Trotz des 2,5-fach größeren Durchschnittsenergieverbrauchs liegt ein Faktor von zehntausend zwischen dem Eintrag der solaren Energie und dem Energieverbrauch auf der Erde. Es steht folglich mehr als ausreichend Energie zur Verfügung.

Das größte Braunkohlekraftwerk in Deutschland, betrieben von der *RWE Power AG* mit einer Bruttoleistung von 4400 MW bei einem Wirkungsgrad von 43 %, stieß gemäß europäischem Schadstoffregister (*European pollutant release and transfer register, E-PRTR*) im Jahr 2013 33,3 Mio. t CO₂ aus.^[E-PRTR, RWE] Diese Masse entspräche umgerechnet 24,2 Mio. t CH₃OH, einem möglichen Benzinersatzkraftstoff. Der Verbrauch an Ottokraftstoff in Deutschland betrug 2013 17,2 Mio. t.^[FNR-2013] Der Verbrauch an Diesellokraftstoff belief sich auf 32,7 Mio. t.^[FNR-2013] An diesem kurzen Beispiel kann gezeigt werden, dass eine kleine Anzahl an Braunkohlekraftwerken in der Lage ist, so viel CO₂ zur Verfügung zu stellen, dass der Bedarf am Kraftstoffmarkt gesättigt werden kann. Gleichzeitig würde ein Kohlekraftwerk 7 Megamethanol-Anlagenlinien (Jahreskapazität bis zu 10.000 t d⁻¹ CH₃OH pro Produktionslinie^[Ull-2012]) versorgen. Demnach sollte die Gesamtheit der stationären CO₂-Emissionsquellen in naher Zukunft ausreichend CO₂ zur Verfügung stellen können.

Für elektrische Energie gibt es bereits mehrere Arten der Energiespeicherung mit unterschiedlichen Speicherzeiten und -kapazitäten. Beispielsweise sind mechanische Speicher wie Pumpspeicherkraftwerke, Schwungräder oder Druckluftspeicher bekannt.^[VDE-2008, Grü-2012, Fuc-2012, Aus-2015] Zudem existiert die Option elektrische Energie über thermische Energie in Form von Wärme zu speichern.^[Aus-2015] Den genannten Speichertechnologien schließt sich die chemische Speicherung elektrischer Energie in chemischen Bindungen an. Diese Art der Speicherung lässt sich in elektrochemische und stoffliche Speichermedien unterscheiden. Die Differenzierung liegt in der Bereitstellung der gespeicherten Energie. Denn eine Batterie gibt die gespeicherte Energie direkt in Form von elektrischer Energie wieder ab. Ein stofflicher Speicher wird zuerst thermisch verwertet und anschließend verstromt. Bei der elektrochemischen Speicherung kämen verschiedene Bauarten der Batterie (Nickel-Metallhydrid-, Zink-Luft- oder Natrium-Schwefel-Batterien) zum Einsatz.^[Aus-2015] Im Fall der sogenannten stofflichen Speicherung wird über die H₂O-Elektrolyse elektrische Energie zu chemischer Energie umgewandelt, gebunden in H₂, sogenannter Solar-H₂.^[Wen-2014, Vog-2014] Zum einen kann Solar-H₂ direkt verdichtet gespeichert werden, zum anderen wird H₂ über weitere chemische Umwandlungen unter Verwendung von CO₂ weiter veredelt. Es wird auch von CO₂-Akkumulatoren gesprochen, die sich auf die künstlichen Fotosynthese stützen.^[Vog-2014, Vog-2012] Bei der künstlichen Fotosynthese erfolgt eine Umsetzung von Solar-H₂ mit CO₂ zu Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten als Energieträger. In **Abbildung 2-1** ist eine Übersicht der in erster Instanz zugänglichen Kohlenwasserstoffe und Oxygenate aus Umsetzungen von H₂ mit CO₂ gezeigt.

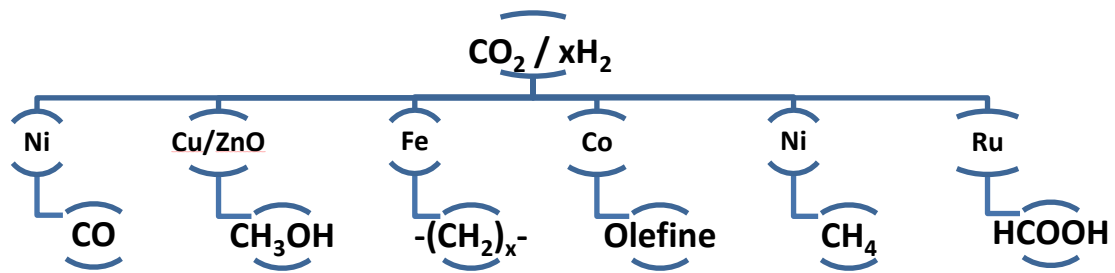


Abbildung 2-1: Übersicht über Beispielprodukte aus Umsetzungen von H_2 mit CO_2 mit den entsprechenden Hauptkomponenten der Katalysatorsysteme.

Es sind demnach sechs Moleküle über die Umsetzung von H_2 mit CO_2 realisierbar, die eigene industrielle Wertschöpfungsketten haben. Einige bilden gute Energieträger und sind bereits als solche fest im Energie- und Kraftstoffsystem verankert (CH_4 , $-(CH_2)_x$, CH_3OH). Andere sind essentielle Intermediate oder Grundchemikalien (CO , CH_3OH , Olefine) der heutigen chemischen Industrie, auf denen eine große Vielzahl an chemischen Erzeugnissen basiert. Diese doppelte Einsatzfähigkeit birgt den Vorteil der flexiblen Verwendung nach Bedarf und nicht die zwangsläufige Notwendigkeit diese Substanzen über Verbrennung in einem Kraftwerk oder durch die Verwertung in Brennstoffzellsystemen der energetischen Nutzung zuzuführen. So kann gleichermaßen eine Reduzierung der Erdöl-Abhängigkeit im Energie- und Kraftstoff-Sektor sowie im produzierenden Gewerbe erfolgen. ^[Aus-2015, Vog-2012, Vog-2014]

Die zuvor beschriebene Speicherung von solarer Strahlungsenergie in chemischen Bindungen über die Reduktion von CO_2 mit H_2 zu $-(CH_2)_x$ oder CH_3OH wird künstliche Fotosynthese genannt. Neben der künstlichen Fotosynthese bestände die Nutzung der natürlichen Fotosynthese, bei der die Energie des Sonnenlichts unter Verwendung von CO_2 in Form von biogenen Kohlenhydraten (Biomasse) und CH_4 gespeichert wird. Die in der Biomasse gespeicherte Energie erscheint hauptsächlich in gebundener Form wie in Lignin, Kohlenhydraten, Ölen, Fetten und Proteinen. Über selektive destruktive und konstruktive chemische Umsetzungen in sogenannten Bioraffinerien kann eine Vielzahl an chemischen Grundchemikalien C_1 - C_6 -Bausteine (CH_4 , CH_3CH_2OH , Milchsäure, Acrylsäure oder 5-Hydroxymethylfurfural) generiert und in neuen oder bestehenden Wertschöpfungsketten integriert werden. ^[Vog-2012]

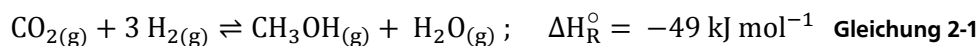
Stoffliche Speicher zeichnen sich durch höhere Energiedichten als elektrochemische, mechanische oder thermische Speicher aus und besitzen oft den weiteren Vorteil des leichteren mobilen Transports und der flexibleren Verwendung der gebundenen Energie. Teils

können diese (*Fischer-Tropsch*-Produkte $-(CH_2)_x-$, CH_3OH , CH_4) in bestehende Infrastrukturen zur Energie- und Kraftstoffbereitstellung ohne große Änderungen integriert werden. Am Ende der C-Wertschöpfungskette werden durch Verbrennung mit O_2 (aus der Luft, H_2O -Elektrolyse) Energie und die Totaloxidationsprodukte CO_2 und H_2O freigesetzt. Diese Freisetzung schließt den Kreislauf.

2.1.3 CH_3OH als Energieträger im CO_2 -Kreislauf

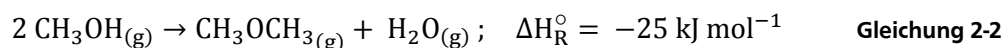
Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich CH_3OH als Energieträger eignet, welcher die bereits genannten Rahmenbedingungen der Ressourcenverfügbarkeit, des technischen Produktions-Know-Hows, der Integrierbarkeit sowie der gesellschaftlichen Akzeptanz erfüllt. Energiespeicher zeichnen sich durch die kontrollierte Aufnahme einer Energiemenge und temporär relevanten Zurückhaltung in einem Speichermedium aus, welche zeitlich verzögert kontrolliert wieder abgegeben werden kann.^[Aus-2015] In CH_3OH ist die Energie in chemischen Bindungen gespeichert. Ein Vorteil von CH_3OH ist die gleichzeitige Verwendung als Energieträger und chemischer Rohstoff. Der flüssige Aggregatzustand unter Atmosphärenbedingungen erleichtert den Transport und die Energiebereitstellung. Die Energie kann nach Bedarf (zeitlich) am Ort des Energieverbrauchs genutzt werden, damit kann eine souveräne Energieversorgung gewährleistet werden.

Die Synthese von CH_3OH ist Stand der Technik und wird bereits in großtechnischen Anlagen mit Produktionskapazitäten von 1 Mio. Jahrestonnen pro Anlage durchgeführt. In der klassischen Synthese aus CO (15 % ($L L^{-1}$)) und H_2 (74 % ($L L^{-1}$)) müssen kleine Mengen CO_2 (8 % ($L L^{-1}$)) und Inerte (3 % ($L L^{-1}$)) zugesetzt werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Synthese kann auch ausschließlich mit CO_2 und H_2 durchgeführt werden^[Goe-1994]:

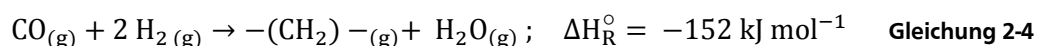


Im Rahmen der Nutzung der CH_3OH -Synthese zur Speicherung von Energie aus regenerativen Quellen werden kleinere Anlagen mit Produktionsvolumina bis ca. 20.000 t a^{-1} nötig sein.^[Aus-2015] Der Hintergrund ist die volatile Verfügbarkeit (wetter- und lastspitzenbedingt) von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen. Eine wirtschaftlich arbeitende Produktionsanlage setzt aber eine kontinuierliche Fahrweise und eine stabile Belastung voraus. Diese Kondition zieht eine zeitliche Pufferung des Energieträgers H_2 in größeren Speichern nach sich.

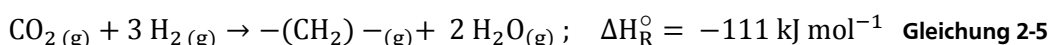
Über die Dehydratisierung von CH₃OH an γ-Al₂O₃ ist CH₃OCH₃ (Dimethylether, s. **Gleichung 2-2**) zugänglich, welcher über Zeolith-Katalysatoren zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann. In diesen Fällen kommen Verfahrenskonzepte wie *methanol-to-olefins* (MTO), *methanol-to-aromatics* (MTA) oder *methanol-to-gasoline* (MTG) zum Einsatz.



CH₃OH und CH₃OCH₃ sind ideale Otto- und Diesel-Kraftstoffe. CH₃OH wird bereits heutzutage als Kraftstoffzusatz zur Erhöhung der Oktanzahl bis zu drei Volumenprozent beigesetzt. Es wären bei Verwendung von modernen Verbrennungsmotoren bis zu 20 % (L L⁻¹) denkbar.^[Ola-2012] In China werden sogar Verbrennungsmotoren für reines CH₃OH als Kraftstoff konzipiert und getestet.^[Ola-2012] Die nur halb so hohe Energiedichte im Vergleich zu herkömmlichen Otto-Kraftstoffen wird über höhere Wirkungsgrade ausgeglichen, welche über größere Kompressionen realisiert werden können. Es resultieren höhere Motorleistungen. CH₃OH könnte auch in Gasturbinen verbrannt werden, welche gegenüber dem Betrieb mit CH₄ um 9 % höhere Wirkungsgrade zeigen.^[Ber-2014] Eine weitere Veredlung des CH₃OH oder eine direkte Umsetzung von CO₂ und H₂ nach Fischer-Tropsch zu Kohlenwasserstoffen der C₁₀ - C₁₄-Fraktionen kann der Versorgung an Kerosin dienen.^[Kle-2011] Die Fischer-Tropsch-Synthese ist auf Basis von CO und H₂ Stand der Technik und wird heutzutage hauptsächlich mit Kohle als fossilen Rohstoff betrieben. Langjährige Erfahrungen könnten leicht in die Variante mit CO₂ und H₂ umgesetzt werden. Es gäbe zwei Möglichkeiten der Anwendung. Zum einen wird CO₂ und H₂ direkt umgesetzt (s. **Gleichung 2-5**) oder es erfolgt zum anderen eine vorgeschaltete *reverse watergas shift* (RWGS) Reaktion unter Abscheidung des Wassers (s. **Gleichung 2-3**), woran sich mit dem synthetisierten CO die konventionelle *Fischer-Tropsch*-Synthese anbindet (s. **Gleichung 2-4**).^[Kle-2011, Swa-2015]

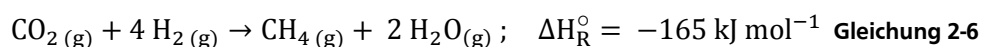


In Summe



Bertau et al. stellen in ihrem Buch eine vereinfachte Abschätzung der Wirkungsgrade über zwei komplette Verfahrens- und Wertschöpfungsketten (Power-to-Power) anhand von CH₄ (s.

Gleichung 2-6) und CH₃OH vor, welche am Ende in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen energetisch und thermisch verwertet werden.^[Ber-2014]



Beide Substanzen sind auf dem Markt in großen Mengen verfügbar und besitzen bereits an die heutigen Handelsvolumina orientierte und ausgebaute Infrastrukturen. In **Tabelle 2-1** sind die Wirkungsgrade für den elektrischen und thermischen, nutzbaren Energieanteil gezeigt. CH₃OH zeigt in dieser Abschätzung leichte Vorteile sowohl im Wirkungsgrad der elektrischen als auch der thermischen Energie, obwohl die Verbrennungsenthalpie leicht unterhalb der von CH₄ liegt. Die thermische Energie kann als Wärme genutzt werden.

Tabelle 2-1: Abgeschätzte Wirkungsgrade für die Umwandlung von *Power-to-Power* über CH₃OH und CH₄ als Energieträger zur Speicherung von regenerativ gewonnener Energie. Die Wirkungsgrade beziehen sich auf den energetisch verwertbaren Anteil der Energie am Ende der kompletten Wertschöpfungskette ausgehend von der regenerativ gewonnenen elektrischen Energie zur wiedergewonnenen elektrischen Energie via H₂O-Elektrolyse, CO₂-Hydrierung und Verstromung.^[Ber-2014]

Energieträger	Wirkungsgrad / % Elektrische Energie	Wirkungsgrad / % Thermische Energie	Untere Verbrennungsenthalpie $\Delta H_{\text{V}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
Methanol	29,5	15,2	-676
Methan	24,6	12,7	-802

CH₄ und CH₃OH weisen beide ein hohes H:C-Verhältnis von 4:1 auf und bieten somit eine hervorragende Möglichkeit H₂ zu speichern. Die Nähe der Speicherungstechnologie von regenerativer Energie zu den konventionellen Produktions- und Nutzungsvarianten von CH₃OH bewirkt aus wirtschaftlicher Sicht eine direkte Konkurrenz. Aufgrund der preisgünstigen fossilen Rohstoffe ist es gegenwärtig schwer abzusehen, wann die genannten Speichermedien eine solide Konkurrenzfähigkeit erlangen. Bei CH₄ ist die Ausgangslage am schwersten, da bei CH₄ das fossile Äquivalent Erdgas sehr günstig ist. Dennoch gibt es tragfähige Strategien und Konzepte zur stofflichen Speicherung regenerativer Energie. CH₃OH nimmt eine besondere Rolle ein, da dieses das größte Potential birgt im Energie- und Kraftstoffsektor Anwendung zu finden.

2.2 CH₃OH – Herstellung aus CO und CO₂

Im Jahr 1661 wurde CH₃OH erstmals von Sir Robert Boyle durch trockene Destillation von Holz gewonnen. Seitdem hat sich CH₃OH zu einer der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie entwickelt. Es ist ein wirtschaftlicher Syntheserohstoff, der weltweit zu 90 % in der chemischen Industrie verarbeitet wird und zu 10 % als Energierohstoff Anwendung findet. Im Jahr 2005 wurden 36 Mio. t CH₃OH weltweit hergestellt. 2013 waren es bereits 65 Mio. t. Für 2023 werden Produktionen von über 100 Mio. t abgeschätzt (s. **Abbildung 2-2**). Als Ursache für diese Entwicklung der nächsten Jahre wird China mit seinen *methanol-to-olefine*-Projekten genannt, worüber ein günstiges und reines Propylen und Ethylen hergestellt werden kann. Ein weiterer Wachstumsantrieb ist die zunehmende Bedeutung von CH₃OH als Energie- und Kraftstoff.^[MMS-2013, IHS-2014, Ola-2012]

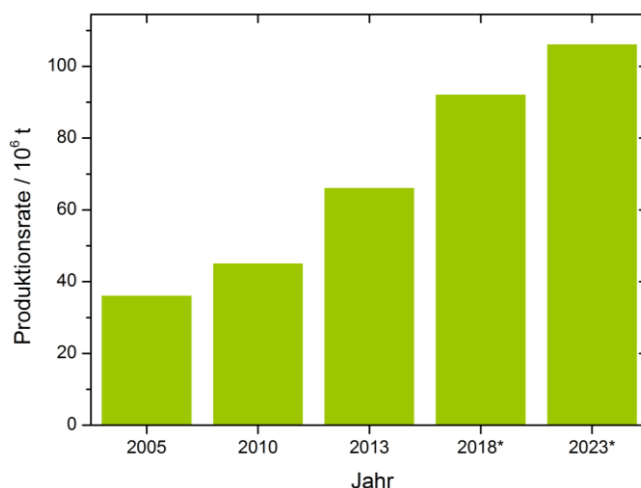
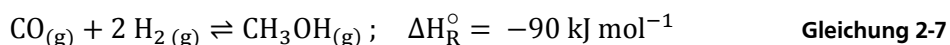


Abbildung 2-2: Übersicht der Produktionszahlen für CH₃OH von 2005 – 2013, 2018* und 2023* sind abgeschätzte Erwartungswerte.^[MMS-2013, IHS-2014]

Die vier größten Absatzmärkte waren die Weiterverarbeitung zu Formaldehyd H₂CO, direkter Einsatz als Kraftstoffzusatz oder indirekter Einsatz als Kraftstoffzusatz nach der Weiterverarbeitung zu Methyl-*tertiär*-butylether CH₃OC(CH₃)₃ (MTBE) und zu Olefinen mit jeweils 30, 14, 13 und 10 %. Es schließen sich weitere Grundchemikalien (Essigsäure, CH₃COOH) und eine Vielzahl an weiteren Feinchemikalien als Folgeprodukte des CH₃OH an. Die Umsetzung zu H₂CO erfolgt einerseits an Ag-Kontakten über eine oxidative Dehydrierung oder an FeMo-Kontakten über eine direkte Oxidation. H₂CO findet hauptsächlich Einsatz als Harzbildner.

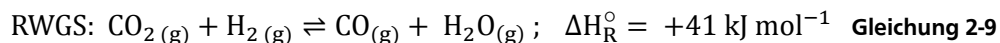
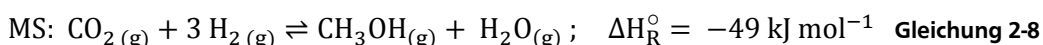
2.2.1 Konventionelle CH₃OH-Synthese aus H₂/CO/CO₂

A. Mittasch *et al.* haben 1921 erstmals neben vielen anderen O-haltigen Komponenten CH₃OH aus CO und H₂ generiert. Die Arbeiten erfolgten zur Entwicklung der NH₃-Synthese an Fe-Katalysatoren. 1923 gelang es M. Pier *et al.* eine erste großindustrielle Anlage zur CH₃OH-Synthese zu errichten. Hierzu war die Entwicklung der Hochdrucktechnik nötig, gleichermaßen wie die Entwicklung von S-resistenten Zn-Cr-Oxiden. Der erste Prozess lief bei 250 - 350 bar und 320 - 450 °C nach folgender Gleichung ab:



Ungefähr 40 Jahre später, in den 60er, wurde von *Imperial Chemical Industries* (ICI) ein Niederdruckverfahren entwickelt und in Betrieb genommen. Bis heute basieren laufende und neue Prozesse auf diesem Verfahren. Die CH₃OH-Synthese findet bei milden Bedingungen (50 - 100 bar und 200 - 300 °C) statt. Der Hauptgrund für die starke Senkung des Betriebsdruck liegt im wesentlich aktiveren Katalysatorsystem CuO/ZnO/Al₂O₃.

Katalysatorgifte wie S oder Cl dürfen nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen präsent sein, dadurch stellt das Katalysatorsystem hohe Anforderungen an die S- und Cl-Abtrennung aus dem Synthesegas. Die Präsenz von CO₂ im Feed ist dahingegen essentiell. Unter Verwendung von H₂-reichem Synthesegas, wie es aus CH₄-reichen Erdgasen hervorgeht (H₂:CO = 3, Spaltgas), wird die Stöchiometrie nicht erfüllt, weshalb CO₂ beigemischt wird. CO₂ reagiert mit drei Äquivalenten (MS, s. **Gleichung 2-8**) zu CH₃OH. Parallel findet die *reverse watergas shift*-Reaktion (s. **Gleichung 2-9**) statt.



Neben dem *Steam-Reforming* von Erdgas, wird die Kohlevergasung als Rohstoffbasis für die CH₃OH-Synthese verwendet. Das Produktionsverfahren verlangt aufgrund geringer *one-pass*-Umsätze von CO und CO₂ zu CH₃OH hohe Rückführungen, sodass nach dem Reaktor die flüssigen Bestandteile über Kondensation abgeschieden werden und das restliche Gas zurückgeführt wird. Ein Teil wird als Entspannungsgas zur Ausschleusung inerter Gase im Kreislaufgas verwendet.^[Bae-2013, Ull-2012] Das abgeschiedene CH₃OH wird rektifikativ in mehreren Reinheitsstufen aufgereinigt.

Die **Gleichung 2-7** und **Gleichung 2-8** beschreiben die exothermen Gleichgewichtsreaktionen der CH_3OH -Synthese. Dabei ergibt sich eine fortschreitende Volumenkontraktion. Nach *LeChatelier* kann der Rückschluss gezogen werden, dass eine Druckerhöhung zu höheren Ausbeuten und Umsätzen führt. Die Exothermie erklärt die Ausbeuteerhöhung bei sinkenden Temperaturen. Die maximalen Umsätze und Ausbeuten sind durch die Gleichgewichte beschränkt. Zusätzlich zu den CH_3OH -bildenden Gleichgewichten ist die endotherme *reverse-watergas-shift*-Reaktion eine nicht zu vernachlässigende Gleichgewichtsreaktion zwischen CO_2 und H_2 zu CO und H_2O (s. **Gleichung 2-9**). Die Gleichgewichtsreaktion kann zum Teil durch die Rückführung des CO inhibiert werden. Typische Katalysatoren erreichen Raum-Zeit-Ausbeuten von ca. 1,5 kg CH_3OH pro Liter Katalysator pro Stunde. Als Reaktoren kommen adiabatische oder isotherm gefahrene Festbettreaktoren zum Einsatz, wobei das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten stark vom Reaktor und dessen Prozessbedingungen abhängt.^[Ull-2012]

2.2.2 CO_2 -Hydrierung zu CH_3OH

Eine ins Detail gehende Untersuchung des Mechanismus der CH_3OH -Synthese lässt sich nicht zwischen CO und CO_2 differenziert betrachten. Denn es besteht einerseits die RWGS-Reaktion zwischen den beiden Kohlenstoffoxiden, sodass diese beiden immer auftreten, auch wenn nur eine Komponente im Feed dosiert wurde. Andererseits sind der Mechanismus und das Ausgangsedukt sowie die Aktivzentren nicht eindeutig identifiziert. Kinetisch ist CO_2 das favorisierte Ausgangsmolekül der CH_3OH -Synthese, thermodynamisch CO .^[Beh-2013, Nie-2008] Beide Reaktionen laufen an $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ab. Es besteht ferner eine Vielzahl an weiteren Katalysator-Systemen, an denen die CH_3OH -Synthese aus CO_2 abläuft, aber keines ist bisher so aktiv und produktiv wie das Cu-Zn-Al -System. Daher wird im Folgenden nur auf dieses weiter eingegangen.

Katalysator-System $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Als Katalysatorsystem kommt eine Mischung aus Cu -, Zn - und Al -Oxiden zum Einsatz, welche mit unterschiedlichen Promotoren versetzt und mit Graphit zu Pellets verpresst werden. Die zu Beginn durch Fällung der Metallnitratsalze gewonnenen Mischhydroxide müssen nach der Kalzinierung erneut reduziert werden, um in die aktive Spezies überführt zu werden. Einfach betrachtet wird beim Reduktionsprozess CuO zu Cu^0 reduziert.^[Fle-1986] Zu Beginn der Untersuchungen zu den aktiven Zentren im Cu-Zn-Al -Katalysator wurde ein Modell von *Klier et al.* postuliert, welches Cu^+ -Spezies, gelöst in ZnO , annahm.^[Kli-1982-1, Kli-1982-2, Kli-1984] Desweiteren gab es Hinweise auf Cu^- -Spezies in der Schottky-Verbindung des Cu und dem

ZnO-Träger. Jene Theorien wurden widerlegt. Zurzeit wird von Cu^0 , CuZn-Legierung und unterstöchiometrischen CuZnO_x ausgegangen. Behrens *et al.* untersuchten den kommerziellen CH_3OH -Katalysator, wie er in der Industrie unter Reaktionsbedingungen zur Anwendung kommt. Als aktive Zentren wurden Cu-Abschnitte identifiziert, welche mit Zn-Atomen versetzt sind. Hier kommt es zu einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen Cu- und Zn-Atomen. Diese Wechselwirkungen werden dem SMSI-Effekt (*strong metal support interaction*) zugeordnet und als Synergie zwischen Cu und ZnO beschrieben, welche durch den Einfluss reduzierender Gase zustande kommt. Die Präsenz von stark reduzierenden Gasen (CO , H_2) bewirkt eine Ausbildung von Sauerstofffehlstellen auf der ZnO-Oberfläche. Die ZnO_x -Teilchen migrieren auf die Oberfläche der Cu-Partikel und erzeugen so eine erhöhte Cu-Oberfläche aufgrund einer gleichmäßigeren Cu-Dispersion, welche in Korrelation zu höheren Aktivitäten des Katalysators steht.^[Beh-2012, Beh-2009] Die Annahme der Synergie zwischen Cu und ZnO wird weitergehend dadurch gestützt, dass die Summe der Aktivitäten der Einzelkomponenten nicht gleich der Aktivität des Gesamtkatalysators entspricht. Entsprechende Hinweise auf Synergieeffekte wurden von Topsøe *et al.* durch *In-situ*-IR- und EXAFS-Messungen belegt.^[Top-1997, Top-1999-1, Top-1999-2, Cla-1994, Gru-2000] In früheren Arbeiten von Waugh und Chinchin wurde bereits ein Modell postuliert, in dem Cu^0 unter Reaktionsbedingungen zum Teil mit O-Atomen bedeckt sei und durch ZnO allein stabilisiert wird. Diese O-Oberflächenspezies initiiert die Dissoziation des H_2 . Es schließt sich eine Migration der H-Atome von ZnO zu Cu^0 an. Bereits absorbiertes CO_2 in Form von Carbonaten kann somit schrittweise hydriert werden.^[Chi-1986, Chi-1987] Neben einer Cu-ZnO-Synergie wird auch eine partielle Cu-Zn-Legierung auf der Oberfläche als aktives Zentrum vorgeschlagen.^[Cho-2001, Top-1999-1] Choi *et al.* führte eine Reihe an Hydrierungsreaktionen von CO und CO_2 durch und verwendete sowohl Cu/SiO_2 und ZnO/SiO_2 als auch zinkhaltige Cu/SiO_2 -Systeme. Anhand von Reduktions- und Oxidationsexperimenten konnte die Aussage getroffen werden, dass bei der CO -Hydrierung die aktive Komponente aus Cu-O-Zn-Verbindungen besteht, welche an den Grenzflächen zwischen ZnO- und Cu^0 -Partikeln entsteht. Im Fall der CO_2 -Hydrierung wurde die Cu-Zn-Legierung als aktives Zentrum identifiziert.^[Cho-2001, Fuj-1995]

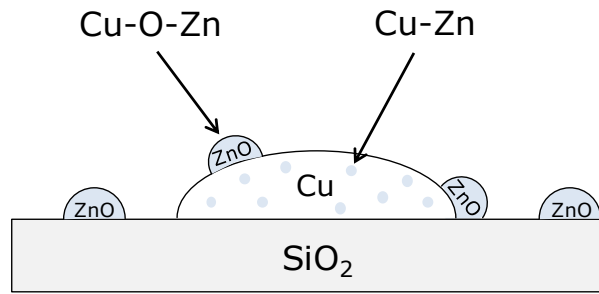


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der aktiven Zentren bei der CO- und CO₂-Hydrierung.^[Cho-2001, Mok-2012]

Eine Korrelation zwischen der struktursensitiven Aktivität der CH₃OH-Synthese unter variierenden oxidativen und reduktiven Reaktionsbedingungen wurde von *Grunwaldt et al.* experimentell bestimmt und diese Ergebnisse sind konsistent zu zuvor genannten Beobachtungen.^[Gru-2000] Bei zunehmenden reduktiven Charakter des Reaktionsgases wurde über EXAFS-Messungen eine zunehmende Benetzung des ZnO-Trägers mit Cu⁰-Partikel beobachtet. Dieser Effekt wird nur bei Katalysatoren mit ZnO-Trägern observiert. Bei Referenzkatalysatoren auf Basis von SiO₂ ist ein solcher Effekt ausgeblieben. Der Grund wird in der stärkeren SiO₂-Bindung vermutet. Bei SiO₂ kommt es zu keiner Ausbildung von O-Fehlstellen wie es bei ZnO auftritt. Unter extrem reduktiven Bedingungen konnten CuZn-Legierungen identifiziert werden. Unter Zunahme der oxidativen Bedingungen (Zunahme der H₂O oder CO₂-Konzentration) sind die O-Fehlstellen ausgeglichen worden. Je höher der Anteil der ZnO-Partikel auf der Cu⁰-Oberfläche war und je mehr CuZn-Legierung ausgebildet wurde, desto besser war die Benetzbarkeit. Gleichzeitig steigt mit zunehmendem reduktiven Charakter die Koordinationszahl der Cu⁰-Partikel. Dieser Effekt ist reversibel. **Abbildung 2-4** zeigt den erklärten Sachverhalt grafisch.

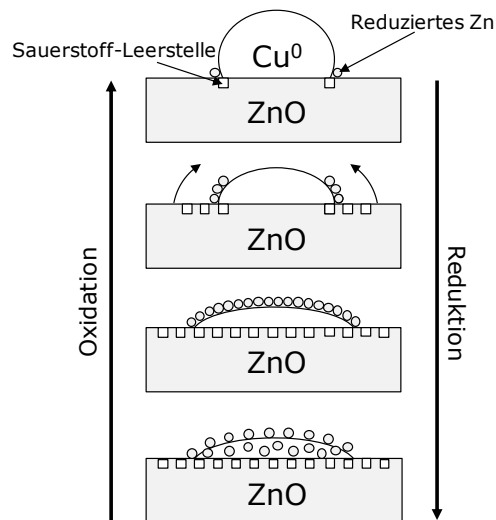


Abbildung 2-4: Schematisches Modell für das dynamische Verhalten von metallischen Cu^0 -Partikeln auf dem ZnO-Träger in Abhängigkeit des reduktiven Charakters des Synthesegases.^[Gru-2000, Mok-2012] Während der fortstreitenden Reduktion wird der Anteil an ZnO-Partikeln stetig erhöht und migriert auf und in das Cu^0 -Partikel.

Der beobachtete Effekt von *Grunwaldt et al.* steht auch im Einklang zu den experimentellen Ergebnissen von *Klier et al.* Zur Verhinderung einer Überreduktion des Katalysatormaterials wurde dem CO_2 von *Klier et al.* eine bedeutende Rolle zugeschrieben. Die oxidierende Wirkung von CO_2 soll eine Reaktivierung überreduzierter Abschnitte auf der Katalysatoroberfläche bewirken.^[Lee-1993] CO_2 wäre demnach absolut notwendig, um einer Desaktivierung entgegenzuwirken.^[Kli-1982-1, Kli-1982-2, Kli-1984] Dieser Aspekt wurde von *Topsøe et al.* gleichermaßen belegt.

Neben vorher genannten Eigenschaften des ZnO im Cu-Zn-Al-Katalysatorsystem besitzt ZnO das Potential geringe Mengen an Schwefel zu chemisorbieren. Dem Al in Form Al_2O_3 wird einem strukturellen und elektronischen Promotoreffekt zugeschrieben. Nach dem derzeitigen Stand wird davon ausgegangen, dass Al_2O_3 die Sinterung der Cu-Partikel verhindert.^[Kli-1982-1, Kli-1982-2, Fis-1980] Zudem sind in neueren Arbeiten Ergebnisse bekannt geworden, in denen Al^{3+} -Kationen im ZnO-Gitter eingebaut werden. Durch den Einbau wird eine verbesserte Leitfähigkeit und erhöhte Defektkonzentration im ZnO_{1-x} -Gitter festgestellt, dass in Korrelation der höheren CH_3OH -Aktivität des Katalysators steht im Vergleich zu einem Katalysator ohne Al_2O_3 -Träger.^[Beh-2015-1] Durch die Zugabe von Al wird zu Beginn des Fällungsprozesses die Dispersion des Cu im fertigen Katalysator nur durch einen geometrischen Effekt einer Kristallstruktur bestimmt, indem die Bildung der nachteiligen Auricalcit-
 $((\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2)$ und Hydrocalcit-Phase

$((\text{Cu,Zn})_x\text{Al}_{1-x}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m \text{H}_2\text{O})$ in Anwesenheit von 3 -4 % (mol mol^{-1}) Al inhibiert wird.^[Beh-2013-2]

Mechanismus der CH_3OH -Bildung

Der exakte Mechanismus auf der Katalysatoroberfläche ist bis heute nicht eindeutig geklärt und wird in der Fachwelt kritisch diskutiert. Desweiteren ist bei der CO_2 -Hydrierung auch nicht eindeutig geklärt, ob gebildetes CO als Nebenprodukt aus CO_2 direkt entsteht oder als Folgeprodukt aus CH_3OH hervorgeht.

Heutzutage ist allgemein anerkannt, dass CH_3OH meist aus CO_2 entsteht. Diese Erkenntnis wurde zum einen aus kinetischen Experimenten und zum anderen auch aus Isotopen-Experimenten (^{14}C , ^{18}O) abgeleitet.^[Roz-1975, Roz1976, Kag-1976, Roz-1977, Roz-1980, Tem-1982, Ask-1995] Unter einer sehr präzisen Abtrennung von H_2O und CO_2 im Synthesegas wurde kein CH_3OH detektiert.^[Chi-1987, Liu-1985] Anhand einer Kinetik-Studie von *Graaf et al.* konnten die veröffentlichten Ergebnisse weiter gestärkt werden. *Graaf et al.* entwickelte eine Kinetik-Modellstudie auf Basis des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes unter Berücksichtigung der CH_3OH -Synthese aus CO und CO_2 sowie der WGS-Reaktion und verglich unterschiedliche Modelle mit experimentellen Datensätzen. Im Fazit konnte die Aussage getroffen werden, dass CH_3OH aus CO_2 gebildet wird.^[Gra-1988] Dennoch konnte eine CH_3OH -Bildung aus CO über eine langsamere Parallelroute identifiziert werden.^[Lee-1993, Cha-1992, Skr-1991, Ren-1993] Aus neueren Ergebnissen geht hervor, dass CO nur die Rolle als Reduktionsmittel für den Katalysator besitzt.^[Wau-2012]

Bei einer Hydrierung von CO_2 zu CH_3OH gibt es zwei Varianten, wie das Molekül an der Katalysatoroberfläche koordinieren kann; zum einen die C-koordinierte Route zum anderen die O-koordinierte Route. Die O-koordinierte Route ist nach theoretischen Rechnungen von *Kakumoto et al.* nach der Hartree-Fock-Methode die favorisierte, da diese thermodynamisch günstiger liegt.^[Kak-1995] Ein allgemein anerkanntes kinetisches Modell wurde von *Vanden Bussche* und *Froment* unter Berücksichtigung wichtiger Oberflächenspezies entwickelt.^[Van-1996, Roz-1989, Neo-1992, Wau-1988] Das Modell setzt eine dissoziative Absorption von H_2 und CO_2 voraus und stimmt gut mit experimentellen Daten überein. H liegt dann atomar gebunden vor. CO_2 wird mit einem Oberflächen-O-Atom als Oberflächencarbonat (a) gebunden (s. **Tabelle 2-2**). Diese Spezies wird schrittweise zur Bicarbonat- (b), Formiat- (c), Dioxomethylen (d), Formaldehyd- (e), Methoxy-Spezies (f) und letztendlich zum CH_3OH (g) hydriert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (gbS) ist die Hydrierung der Formiat-Spezies zum

Dioxomethylen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der RWGS-Reaktion ist die dissoziative Absorption des CO_2 auf der Katalysatoroberfläche.^[Nak-1990, Fuj-1992, Ern-1992] Die postulierten Zwischenstufen sind oft aus Annahmen kinetischer Studien hervorgegangen und wurden bisher nur teilweise strukturell, z. Bsp. mit spektroskopischen Methoden, nachgewiesen. Die Arbeiten von *Grabow* und *Mavrikakis* zeigen ein angepasstes Kintek-Modell mit neuen Erkenntnissen zu den Oberflächenspezies. Hierbei wird beim ersten Schritt von keinem Carbonat mehr ausgegangen sondern von HCOO^* , das schrittweise weiterhydriert wird. Außerdem wird CO nicht nur als Promotor angenommen. Es ist zu einem Drittel Ausgangsmolekül für die CH_3OH -Bildung. Die relative Verteilung der jeweiligen Routen ist durch deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten festgelegt. Bei CO ist es die Hydrierung von HCO^* zu CH_2O^* , bei CO_2 ist es die Hydrierung von HCOOH^* zu CH_3O_2^* . Der allgemeine geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei hohen CO_2 -Konzentrationen ist die Hydrierung von CH_3O^* .^[Gra-2011]

Anhand der postulierten Reaktionsschritte auf der Katalysatoroberfläche (s. **Tabelle 2-2**) ist zum einen zu erkennen, dass die CH_3OH - und die CO-Bildung über CO_2 unabhängige geschwindigkeitsbestimmende Schritte ablaufen. Zum anderen kann beobachtet werden, dass bei der CH_3OH -Synthese kein CO entsteht. Die Reaktionen laufen unabhängig voneinander ab. Bemerkung: Das an einem freien Zentrum gebundene O^* -Atom aus Schritt 5 und 7 bei der Synthese von CH_3OH wird über die Schritte 10 und 11 zum H_2O hydriert.

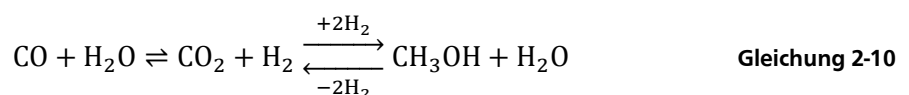
Tabelle 2-2: Postulierter Reaktionsmechanismus der CH₃OH- und CO-Bildung aus CO₂ von *Vanden Bussche* und *Froment*.^[Van-1996]

Lfd. Nr. CO ₂ -Hydrierung zu CH ₃ OH				
1	H ₂ (g) + 2*	⇌	2 H*	
3	CO ₂ (g) + O* + *	⇌	CO ₃ **	a)
4	CO ₃ ** + H*	⇌	HCO ₃ ** + *	b)
5	HCO ₃ ** + *	⇌	HCOO** + O*	c)
6	HCOO** + H*	⇌	H ₂ COO** + *	gbS d)
7	H ₂ COO**	⇌	H ₂ CO* + O*	e)
8	H ₂ CO* + H*	⇌	H ₃ CO* + *	f)
9	H ₃ CO* + H*	⇌	CH ₃ OH (g) + 2*	g)
CO ₂ -Reduktion zu CO				
1	H ₂ (g) + 2*	⇌	2 H*	
2	CO ₂ (g) + *	⇌	O* + CO (g)	gbS
10	O* + H*	⇌	OH* + *	
11	OH* + H*	⇌	H ₂ O* + *	
12	H ₂ O*	⇌	H ₂ O (g) + *	

In neueren Arbeiten zeigte *Spadaro et al.*, dass bei der CH₃OH-Synthese CH₃OH aus CO₂ und H₂, CO nicht ausschließlich über die RWGS-Reaktion gebildet wird, sondern auch eine Zersetzung von CH₃OH zu CO stattfinden kann und somit eine Mischung aus Parallel- und Folgereaktion vorliegt. Dieser Vorgang wird vor allem bei Temperaturen um 200 °C beobachtet. Bei höheren Temperaturen wird die RWGS-Reaktion so stark beschleunigt, dass die CO-Bildung aus CH₃OH zu vernachlässigen ist.^[Spa-2013-1, Spa-2013-2]

In neueren Arbeiten von *Behrens et al.* wird aufgezeigt, dass die CO₂-Reduktionen zu CH₃OH und CO an einem Cu/ZnO/Al₂O₃-System kein gemeinsames Intermediat besitzen. Die beiden Reaktionen erfolgen unabhängig voneinander und finden an unterschiedlich aktiven Zentren statt. Die Ergebnisse wurden aus Isotopenaustauschexperimenten abgeleitet, in denen hervor geht, dass CH₃OH wesentlich stärker durch den Isotopenaustausch beeinflusst wird.^[Beh-2015]

Zusammengefasst ergibt sich als Reaktionsnetz:



2.2.3 Präparative Aspekte des Katalysator-Systems Cu-Zn-Al

Die verwendeten Katalysatoren zur Synthese von CH_3OH aus $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ unterscheiden sich nicht von denen aus der Forschung zur Synthese von CH_3OH aus $\text{CO}_2\text{-H}_2$. Die Präparation der Cu-Zn-Al-Katalysatoren kann auf vielfältige Weise durchgeführt werden, aber die Co-Fällung von wässrigen Metallsalzlösungen (z. B. Nitrate) mit Na_2CO_3 -Lösung hat sich als die effektivste Variante heraus gestellt. Neben einer einstufigen Fällung wird auch eine zweistufige Fällung angewendet. Bei der zweistufigen wird in einem ersten Schritt Zn und Al als Hydroxid, in einem zweiten Cu und Zn als Hydroxid gefällt. Die erhaltene Suspension, meist aus bläulichen Hydroxycarbonaten bestehend, wird filtriert und mit H_2O gewaschen, um störende Na^+ -Ionen zu entfernen. Anschließend wird der Rückstand getrocknet und bei 300 - 500 °C kalziniert. Für die CH_3OH -Synthese sind Malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, Hydrozinkit $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ und Aurichalcit $(\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ als Präkursorenkomponenten für die aktiven Katalysatoren identifiziert worden. Al wird meist in einer amorphen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phase gefällt und bleibt nach der Kalzinierung weiterhin amorph.^[Jac-1983] Die Aktivität eines Katalysators wird durch mehrere Einflussfaktoren bestimmt: Zusammensetzung der Metalle, Fällungstemperatur, pH-Wert, Fällungsreagenz, Dauer der Fällung und Alterung.^[Dit-2006]

Li und Inui führten Versuche zum Einfluss der Temperatur und des pH-Werts bei der Co-Fällung durch. Bei pH-Werten von ungefähr 7 wurden malachit-ähnliche Präkursor-Phasen entdeckt, die in der späteren Aktivitätsuntersuchung gute Werte für die CH_3OH -Synthese ergaben. Eine Fällung bei pH-Werte ≤ 6 führten zu inaktiven Hydroxynitraten. Aus den Arbeiten wurde weiter geschlussfolgert, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Fällungskinetik und der pH-Wert auf die Metall- und Phasenzusammensetzung der Präzipitate besitzt.^[Li-1996] Jung et al. stellte während einer mehrtägigen Alterungszeit der Suspension unterschiedliche Präkursoren fest. Zu Beginn bildet sich amorphes Georgeit, dann kristallines Georgeit und abschließend Malachit. Die höchste Aktivität im fertigen Katalysator wurde mit Präkursorenkomponenten in Korrelation gebracht, welche 36 h gealtert wurden.^[Jun-2010] Ein optimales Cu:Zn-Verhältnis ist stark von der Präparations-Methode abhängig und kann nicht eindeutig bestimmt werden, oft werden Cu:Zn-Verhältnisse von 2:1 angenommen.

Bevor die $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Präkursoren verwendet werden können, werden diese durch eine Reduktion aktiviert. Hierbei wird CuO selektiv zu Cu reduziert und ZnO und Al_2O_3 bleiben formal in der oxidischen Form unter Bildung der aktiven Zentren. Die Reduktion wird meist bei Temperaturen zwischen 200 - 250 °C mit reinem H_2 oder mit $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2$ -Gemischen

durchgeführt.^[Him-1983] Diese erfolgt immer direkt im Reaktor, da feinverteiltes Cu auf der Katalysatoroberfläche nicht stabil ist.

Nach der detaillierten Betrachtung des Katalysatorsystems für die Hydrierung von CO₂ zu CH₃OH soll im Anschluss das Phasenverhalten von den möglichen Reaktionsmischungen anhand von experimentellem Wissen erörtert werden. Hierbei werden die überkritischen Reinstoffe und deren Mischungen betrachtet. Ein nützlicher und gewollter Effekt wäre eine Phasenabscheidung von CH₃OH und H₂O im Reaktionsgemisch.

2.3 Physikalische Eigenschaften von überkritischen Fluiden und deren Mischungen

Die besonderen Eigenschaften von überkritischen Fluiden sind der Grund für eine Vielzahl an Forschungsbemühungen sich diese in chemischen Prozessen zu Nutze zu machen. Im folgenden Abschnitt wird daher auf die besonderen Eigenschaften von überkritischem CO₂ und CH₃OH und deren Mischungen mit H₂O, CH₃OH und CO eingegangen.

2.3.1 Physikalische Eigenschaften von überkritischen Fluiden

Überkritische Fluide finden in der akademischen Forschung immer wieder Anwendung. Bessere Wärme- und Stofftransporteigenschaften sowie bessere Selektivitäten als herkömmliche Reaktionsmedien sind Gründe für das stetige Interesse. Bis heute finden aus wirtschaftlichen und technischen Gründen nur wenige Ideen in der Industrie Anwendung. In der vorliegenden Arbeit kommen verschiedene überkritische Gase und Flüssigkeiten bei Temperaturen zwischen 200 - 400 °C bei 150 bar in Kontakt. Diese Reaktionsbedingungen liegen für die meisten verwendeten Komponenten über den kritischen Punkten der Reinstoffe. In **Tabelle 2-3** sind die Edukte und Produkte der CO₂-Reduktion und deren kritische Daten der Reinkomponenten gezeigt. Unter Reaktionsbedingungen sind die Reinstoffe H₂, CO₂ und CO überkritisch, CH₃OH ab 240 °C, H₂O liegt flüssig und gasförmig vor. Bei den Mischungen wird unter überkritischen Bedingungen zwischen dem homogenen Zustand und Phasenzерfall unterschieden.

Tabelle 2-3: Kritische Daten verwendeter Substanzen bei der CO₂-Hydrierung zu CH₃OH.

Komponente	$T_{kr} / ^\circ\text{C}$	p_{kr} / bar
CO ₂	31	74
H ₂	-240	13
CH ₃ OH	239	81
CO	-140	35
H ₂ O	374	221

Im Folgenden werden CO₂ und CH₃OH als überkritische Medien im Detail betrachtet, da einerseits die positiven Eigenschaften in der Arbeit genutzt werden sollen und andererseits CH₃OH als wesentlicher Bestandteil des Produktstroms erwartet wird.

Kohlendioxid

Trotz seiner Vorteile, dass CO₂ preisgünstig und in vielen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig, überkritisch) verfügbar ist, wird es als Synthesebaustein hauptsächlich in der Synthese zu CO(NH₂)₂ (Harnstoff) aus NH₃ verwendet. Dort wird CO₂ zu etwa 80 Mio. t CO(NH₂)₂ pro Jahr umgesetzt. Die hohe Stabilität des CO₂-Moleküls verlangt sehr reaktive, hoch energetische Reaktionspartner (H₂, CO, C, Na oder Mg), damit es zur Reaktion kommt. CO₂ zeichnet sich als inertes Gas durch einen ohne bedeutenden technischen Aufwand erreichbaren kritischen Punkt aus. Oberhalb von 31 °C und 74 bar endet die Dampfdruckkurve und die Phasengrenze zwischen flüssig und gasförmig verschwindet (s. **Abbildung 2-5**). Dieser Zustand wird als überkritisch bezeichnet.

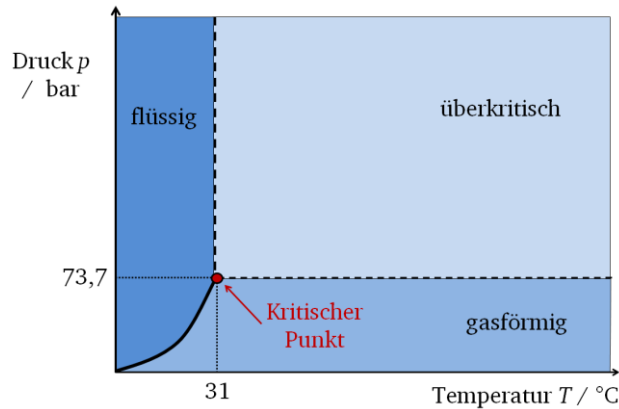


Abbildung 2-5: Übersicht über das Phasendiagramm von CO₂ (schematisch).

In diesem Zustand wird CO₂ häufig als Lösungs- und Extraktionsmittel für unpolare Stoffe verwendet anstatt giftiger organischer Lösungsmittel. Es kommt beim Entkoffeinieren von Kaffee und Tee zum Einsatz sowie als chemisches Reinigungsmittel. Eine weitere bedeutende Anwendung ist der Einsatz beim *enhanced oil recovery*-Verfahren (EOR) zur Erhöhung der Ausbeute von Erdölreservoirs. Ein wesentlicher Vorteil ist die leichte Entfernung des überkritischen CO₂. Im Allgemeinen zeichnen sich überkritische Fluide durch höhere Dichten im Vergleich zu Gasen und höhere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Flüssigkeiten bei gleichzeitiger niedriger Viskosität aus und teilen somit Eigenschaften flüssiger und gasförmiger Fluide. In **Tabelle 2-4** ist eine Übersicht der physikalischen Eigenschaften von CO₂ gezeigt. Die Eigenschaften können flexibel über Druck- und Temperaturänderungen variiert werden. Das Verschwinden der Phasengrenze kann vor allem bei Katalyseprozessen von Vorteil sein, da dadurch die Transportgeschwindigkeit stark erhöht wird. Zudem ist aufgrund niedriger Grenzflächenspannungen an Feststoffoberflächen eine gute Benetzung zu beobachten. Neben den guten Stofftransporteigenschaften ist auch die Wärmetransporteigenschaft für exotherme Reaktionen als förderlich zu bewerten, da lokale Überhitzungen vermieden werden können.^[Vog-2007]

Tabelle 2-4: Übersicht physikalischer Größen (Dichte ρ , Viskosität η und Selbstdiffusionskoeffizient D) von CO₂ in den unterschiedlichen Aggregatzuständen.^[Vog-2007]

Aggregatzustand	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa s}$	$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
gasförmig	1	0,001	$1 \cdot 10^{-5}$
überkritisch	100 - 800	0,005 - 0,01	$1 \cdot 10^{-7}$
flüssig	800 - 1000	0,05 - 0,1	$1 \cdot 10^{-9}$

Überkritisches CO_2 ist in der akademischen Forschung oft Bestandteil von heterogenkatalysierten Oxidationen, da keine Reaktion zwischen O_2 und CO_2 eingegangen wird. In der Hydrierungschemie wird es eher als Reaktand eingesetzt, da bei Anwesenheit von H_2 bevorzugt die RWGS-Reaktion stattfindet und die CO-Bildung herkömmliche Katalysatoren vergiften kann. Dennoch gibt es Arbeiten zu Hydrierungsreaktionen in überkritischem CO_2 , welche sich oft auf die Nahrungsmittelproduktion konzentrieren (Fetthärtung, Hydrierung ungesättigter Pflanzenöle), hierbei wird sich die beliebige Mischbarkeit zwischen H_2 und CO_2 unter überkritischen Bedingungen des CO_2 zu Nutze gemacht. Abseits der Nahrungsmittelproduktion gibt es beispielsweise Arbeiten zu Hydrierungen von Tetralin^[Shi-2000], ungesättigten Ketonen^[Ber-1997] oder auch von Isophoron, bei dessen Umsetzung die C-C-Doppelbindung selektiv hydriert wurde.^[Hit-1998]

Überkritischem CO_2 wird ferner die Reduzierung von Verkokungen zugeschrieben. In einigen Arbeiten mit aromatischen Substanzen wird eine langsamere Desaktivierung von Katalysatoren berichtet, die auf die Entfernung von Polyaromaten, Vorläufer von Koks, durch überkritisches CO_2 hinweisen. Der positive Einfluss wurde durch die erhöhte Löslichkeit der Substanzen in überkritischem CO_2 und die Diffusionsgeschwindigkeit von CO_2 im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln beschrieben. Aufgrund der positiven Transporteigenschaften kann überkritisches CO_2 auch Selektivitäten beeinflussen, indem Produkte schneller aus Poren entfernt und so konsekutive Reaktionen vermieden werden. Die Ergebnisse wurden an der Alkylierung von Benzol C_6H_6 an Y-Typ-Zeolithen beobachtet.^[Yua-1996]

CO_2 verhält sich meist wie ein unpolares Lösungsmittel, dessen Dielektrizitätskonstante sich in einem schmalen Bereich zwischen 1,1 und 1,5 befindet, welche über den Druck beeinflusst wird. Die Zumischung von Cosolventien zur Erhöhung der Löslichkeit polarer Stoffe ist möglich. Dennoch impliziert die Mischung keine Einphasigkeit, aber die Löslichkeit im überkritischen Lösungsmittel wird positiv vom Cosolvenz beeinflusst und dem des zugesetzten organischen Lösungsmittel angepasst. Andererseits kann die Zugabe von CO_2 als Cosolvenz in die organische Flüssigkeit die Gaslöslichkeit und die Diffusionsgeschwindigkeiten des organischen Lösungsmittels erhöhen. Es können also die Eigenschaften des CO_2 an die eines organischen Lösungsmittels angepasst werden, aber auch die Eigenschaften des organischen Lösungsmittels an die Eigenschaften des CO_2 . Das Modifizieren von Stoffeigenschaften unter Zugabe anderer überkritischer Gase verhält sich anders und wird im **Abschnitt 2.3.2** exemplarisch am Beispiel $\text{CO}_2\text{-H}_2$ erörtert.

Methanol

In flüssiger wie in fester Phase kommt es über die OH-Gruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. In der Nähe des kritischen Punkts ($T_{kr} = 239\text{ °C}$, $p_{kr} = 81\text{ bar}$) ändern sich die physikalischen Eigenschaften besonders stark. In Arbeiten von *Bulgarevicha et al.* sind ATR-IR-Spektren von CH_3OH bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gezeigt. In diesen Aufnahmen ist zu erkennen, dass es mit stetiger Annäherung an den kritischen Punkt zu einer Verschiebung der OH-Streckschwingung der IR-Banden von polymeren zu dimeren und monomeren Strukturen kommt. Diese Verschiebung und die gleichzeitige Abnahme der Peakintensität werden der Degradation der Wasserstoffbrückenbindungen zugeordnet.^[Bul-2008]

Die Dichte von überkritischem CH_3OH ist wie bei CO_2 über die Temperatur und den Druck einstellbar. *Müller et al.* machte in seinen Arbeiten die Beobachtung, dass sich die Dichten auf mikroskopischer Ebene gravierend von der mittleren Dichte des Fluids unterscheiden und sich das reine Fluid wie eine heterogene Mischung verhält. Es gibt unterschiedlich große Lösungsmittelaggregate, deren lokale Dichten sich prägnant von der mittleren Dichte des Fluids unterscheiden.^[Reu-1993, Cha-1996] Die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen und der Dichte bei Annäherung an den kritischen Punkt impliziert eine Abnahme der Polarität und damit der Dielektrizitätskonstante des Fluids (s. **Tabelle 2-5**). Die Abnahme der Dichte bewirkt auch eine Abnahme der dynamischen Viskosität und führt zu einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit.^[Cha-1996, Fra-1978]

Tabelle 2-5: Relative Dielektrizitätskonstante von CH_3OH bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.^[Fra-1978]

Temperatur / °C	Druck / bar	Dielektrizitätskonstante ϵ_r
25	1	32,6
183	50	12,0
218	200	9,6
252	200	7,2

Da überkritisches CH_3OH dem überkritischen H_2O ähnlich ist, aber der kritische Punkt bei „milderen“ Bedingungen zu erreichen ist, eignet sich überkritisches CH_3OH für Zersetzungsreaktionen aber auch für organische Synthesen, in denen es als Lösungsmittel und Reaktand fungiert.^[Kam-2008, Ota-2008]

2.3.2 Dichten von CO₂-H₂-Gemischen

Das Phasenverhalten von den Reinstoffen ist übersichtlich. Wenn die Bedingungen für den überkritischen Zustand (Temperatur und Druck) erfüllt sind, befindet sich dieser Reinstoff im überkritischen Zustand. Bei binären Mischungen wird das Phasendiagramm um einen Freiheitsgrad, die Zusammensetzung, erweitert. Für Mischungen gilt die gleiche Kondition wie für Reinstoffe: Die Mischung ist überkritisch, sofern die Temperatur und der Druck über den entsprechenden kritischen Parametern liegen. Im Gegensatz zu den kritischen Punkten bei Reinkomponenten existiert bei binären Mischungen eine kritische Linie. Das Phasenverhalten binärer Systeme wurde von *Konynenburg* und *Scott* eingehender untersucht. Sie teilten alle binären Systeme in zwei Klassen und diese jeweils in sechs Grundtypen ein.^[Kon-1980] Bei Mischungen mit mehr als zwei Komponenten sind Phasendiagramme sehr schnell komplex, so dass diese nicht im Detail untersucht werden oder eine systematische Einteilung nicht möglich scheint. Bei reagierenden Systemen kommt die zeitliche Abhängigkeit der Zusammensetzung erschwerend hinzu. Nach *Konynenburg* und *Scott* gibt es zwei Klassen. Klasse I fasst alle binären Mischungen mit ähnlichen kritischen Parametern zusammen, die bei jeder beliebigen Zusammensetzung einen kritischen Punkt aufweisen. Die Verbindung von zwei kritischen Punkten wird kritische Linie genannt. Phasendiagramme der Klasse II zeichnen sich durch Mischungen von Fluiden mit Feststoffen oder schwerflüchtigen flüssigen Stoffen aus. Beide Klassen unterteilen sich jeweils in 6 weitere Grundtypen. Innerhalb einer Klasse unterscheiden sich die Phasendiagramme im Mischungsverhalten unterhalb der kritischen Parameter.

Die binäre Mischung CO₂-H₂ ist dem Grundtyp III (Klasse II) zu zuordnen. Es liegt keine durchgehende kritische Linie vor, da die beiden Substanzen bedingt nicht mischbar sind. Im Bereich der Reaktionsbedingungen, oberhalb der kritischen Punkte der Reinstoffe sind CO₂ und H₂ unbegrenzt mischbar. Unterhalb der kritischen Parameter von CO₂ bildet sich bei Zugabe von H₂ eine kritische Linie aus, die sich durch einen oberen kritischen Endpunkt auszeichnet. In **Abbildung 2-6** sind die *p-T*-Projektionen des Phasendiagramms gezeigt.^[Tsa-1981, Jou-2002]

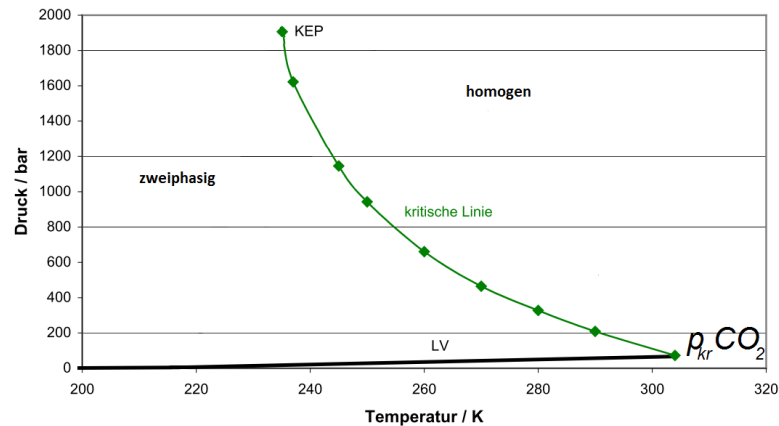


Abbildung 2-6: Verlauf der kritischen Linie in $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Gemischen (LV: Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig von reinem CO_2 , KEP: kritischer Endpunkt $p = 1920$ bar, $T = 235$ K, $x_{\text{H}_2} = 0,64$, p_{kr} = kritischer Punkt CO_2).^[Tsa-1981, Jou-2002]

Die kritischen Drücke der Mischungen liegen eindeutig über denen der Reinsubstanzen. Der obere kritische Punkt liegt bei fast 2000 bar. Um eine Einphasigkeit gewährleisten zu können, sollte über den kritischen Parametern von CO_2 gearbeitet werden.^[Jou-2002]

Das binäre System $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ist unter den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit in der Literatur hinsichtlich physikalischer Eigenschaften wenig untersucht worden. In einigen Arbeiten wurden das Phasenverhalten und die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte bestimmt. Die typischen Temperaturen liegen zwischen 17 und 30 °C.^[Bez-2002] Bei Temperaturen über 200 °C und Drücken von 150 bar liegt das Gemisch $\text{CO}_2\text{-H}_2$ einphasig vor.^[Bez-2002]

Von Interesse ist für diese Arbeit die Dichte als physikalische Größe. Über die Dichten bei einer $\text{H}_2\text{-CO}_2$ -Mischung im Verhältnis von 3:1 sind keine Werte referiert. Für andere Zusammensetzungen, Druck- und Temperaturbereiche sind Dichtewerte in der Literatur veröffentlicht. Eine Übersicht ist von *Sanchez-Vincente* gegeben.^[San-2013] In seinen Arbeiten sind für kleinere H_2 -Anteile Dichten bei Drücken bis zu 230 bar gemessen worden. Die Temperatur beträgt maximal 60 °C. Gegenstand der Arbeit war der Einfluss des H_2 in CO_2 -reichen Abgasen auf die Technik, Sicherheit und Auslegung von Anlagen zur Abtrennung von CO_2 zu untersuchen.^[San-2013] Hierzu wurden die experimentellen Daten mit Zustandsgleichungen verglichen, um deren Vorhersagekraft zu evaluieren. *Sanchez-Vincente et al.* beobachteten kleinere Volumina, als die Rechnungen bei einem idealen Verhalten voraussagten. Die Abweichung einer Mischung vom Verhalten einer idealen Mischung wird als Exzess-Größe bezeichnet. Anhand des molaren Volumens ist diese wie folgt definiert:

$$V_{m,Mix}^E = V_{m,Mix,real} - V_{m,Mix,ideal}$$

Gleichung 2-11

Das Phänomen wurde durch das Eintreten von H₂ in das freie Volumen zwischen den CO₂-Molekülen erklärt, ohne dass es zu einer Abstandsvergrößerung der CO₂-Moleküle führt. ^[San-2013]

2.3.3 Phasenverhalten von H₂O und CH₃OH in CO₂-H₂-Gemischen unter überkritischen Bedingungen

Der aus dem Reaktor austretende Produktstrom beinhaltet mehrere Komponenten (CO₂, H₂, CH₃OH, CO, H₂O), teils über deren kritischen Punkten, teils im nahkritischen Bereich. Das Verhalten von Mehrkomponenten-Mischungen gestaltet in sich in vielerlei Hinsicht als schwierig. Das Experiment bleibt unverzichtbar, um Phasenverhalten und -zusammensetzungen zu bestimmen. Bei binären Gemischen kann es bereits zur Ausbildung von mehreren Phasengrenzen kommen (z. Bsp. CO₂-H₂O). Mit jeder weiteren zusätzlichen Komponente steigen die Komplexität und der experimentelle Aufwand beträchtlich an. Bei quaternären und quinären Systemen, wie das Reaktionssystem in der vorliegenden Arbeit, sind keine Beobachtungen in der Literatur bekannt. Erschwerend kommen die strengeren Reaktionsbedingungen mit Temperaturen > 200 °C und einem Druck von 150 bar hinzu. Dennoch wird anhand von einigen binären Mischungen ein Konzept für die Optimierung der CO₂-Hydrierung abgeleitet.

Im System CO₂-H₂O treten zwei flüssige Phasen auf, welche nur begrenzt mischbar sind, eine CO₂-reiche flüssige Phase mit wenig gelöstem H₂O und eine H₂O-reiche Phase mit wenig gelöstem CO₂. Die geringe Löslichkeit von H₂O in CO₂ (und auch im überkritischen CO₂) könnte sich als Vorteil während der Reaktion am Katalysator herausstellen. Das Abscheiden des H₂O während des Katalyseprozesses hätte den Vorteil, dass H₂O dem geltenden Gleichgewicht entzogen und somit das Gleichgewicht zur Seite des Produkts verschoben würde. Dies hätte Einfluss auf beide CO₂-Reaktionen zu CH₃OH und zu CO. Der überkritische Zustand wäre nach Evaluierung des CO₂-H₂-Systems nicht gegeben, da die überkritischen Drücke sehr hohe Werte von mehreren tausend Bar annehmen. Beim System CO₂-H₂O werden auch überkritische Phasen beobachtet. Aus **Abbildung 2-7** ist zu entnehmen, dass der Betriebsdruck von 150 bar im verwendeten Konzentrationsbereich der vorliegenden Arbeit unter dem kritischen Druck von CO₂-H₂O-Gemischen liegt. Bei einem CO₂-Stoffmengenanteil ab 0,2 befindet sich die Reaktionstemperatur von 300 °C über der kritischen Temperatur der CO₂-H₂O-Gemische.

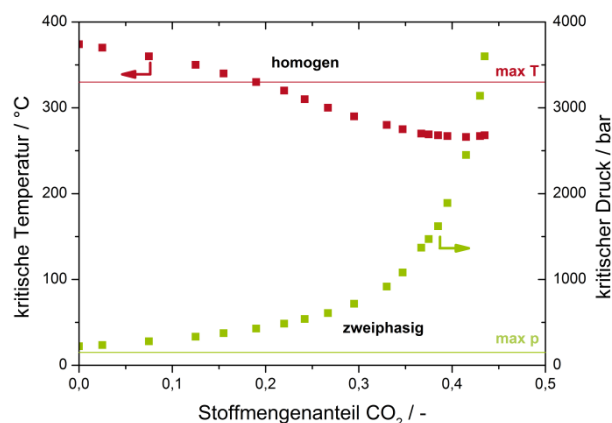


Abbildung 2-7: Kritische Temperatur und kritischer Druck bei gegebener Zusammensetzung für binäre $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemische, Linien sind maximale Temperatur (rot) und Druck (grün) der Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit. [Gme-1973, Toe-1963]

Die Löslichkeit von H_2O in flüssigem CO_2 ist sehr niedrig. Von *Francis et al.* sind für $22,6^\circ\text{C}$ $0,1\%$ (g g^{-1}) angegeben. [Fra-1954] *Chrastil et al.* berichten von Löslichkeiten von $0,9\%$ (mol mol^{-1}) bei 80°C und 152 bar . [Chr-1982] Dies entspricht $0,4\%$ (g g^{-1}).

Bezüglich CH_3OH sind Arbeiten mit binären Mischungen mit CO , CO_2 und H_2 bekannt, welche sich mit der Bestimmung vom Phasenverhalten bei Temperaturen bis 35°C beschäftigen. [Bez-2002] Für das System $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ lässt eine Extrapolation die Vermutung zu, dass unter den hiesigen Reaktionsbedingungen eine homogene Phase im gasähnlichen Zustand vorliegen wird. Bei dem System $\text{H}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ sieht diese Tendenz eindeutiger aus. *Brunner et al.* bestimmten zahlreiche überkritische Punkte von binären CH_3OH -Mischungen, unter anderem auch mit CO , CO_2 und H_2 . Die experimentellen Ergebnisse sind in **Abbildung 2-8** gezeigt. Die überkritischen Punkte, besonders bei Mischungen mit H_2 und CO , zeigen schnell ansteigende überkritische Drücke im Vergleich zu den anderen Verläufen. $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ -Mischungen besitzen moderate überkritische Bedingungen. Die ununterbrochene überkritische Linie von $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ wird über das Fehlen einer flüssig-flüssig oder gas-gas-Separation erklärt. Der schraffierte Bereich gibt die Reaktionsbedingungen aus der vorliegenden Arbeit wieder und deutet auf überkritische und/oder homogene Phasen der binären Gemische hin. Der Verlauf der kritischen Linie von $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ steht auch im Einklang mit Daten von *Leu et al.* und *Poliakoff et al.* [Pol-2005, Leu-1991]

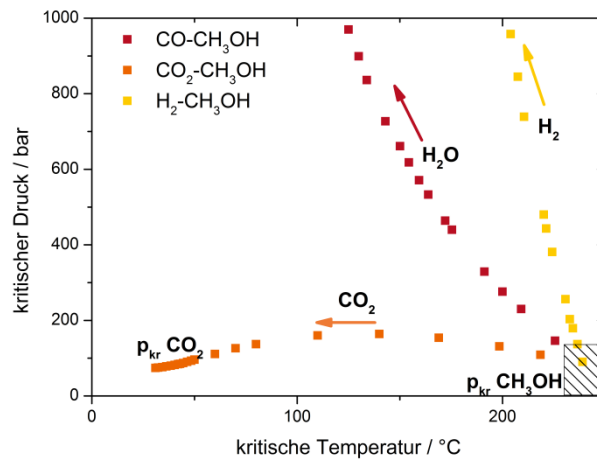


Abbildung 2-8: Kritische Punkte von verschiedenen $\text{CH}_3\text{OH-CO}$ -, -CO_2 -, -H_2 -Mischungen, schraffierter Bereich: Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit. [Brun-1985]

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurden für eine Erhöhung des Synthesegasumsatzes zu CH_3OH Anstrengungen unternommen. Einige Arbeiten stützen sich dabei auf die *In-situ*-Entfernung des CH_3OH über Adsorption an feinem Al_2O_3 -Pulvers oder über Absorption in einem Lösungsmittel wie Tetraethylenglykol, *n*-Butanol oder *n*-Hexan. [Kuc-1987, Reu-2003, Wes-1989]

Eine weitere Variante ist das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept der *In-situ*-Phasenseparation durch Kondensation der flüssigen Bestandteile. Einerseits kann dies durch einen zusätzlichen Kondensator im Reaktor realisiert werden. [Hau-2004] Andererseits versuchte Bennekom *et al.* ohne zusätzliche Einbauten oder Hilfsmittel eine *In-situ*-Kondensation zu bewerkstelligen, lediglich durch die Betriebsparameter Druck und Temperatur. Hierzu wurde ein mit Katalysator gefüllter Semi-Batchreaktor mit Sichtfenster mit Synthesegas beschickt und bei 200 °C und bei 175 und 200 bar gefahren. Bei diesen Bedingungen konnte die Bildung einer flüssigen Phase beobachtet werden, welche hauptsächlich aus CH_3OH und H_2O besteht. [Ben-2013] Die Arbeiten von Gaikwad *et al.* nutzen auch die Vorteile hoher Drücke bei 442 bar für eine selektive CO_2 -Hydrierung zu CH_3OH . [Gai-2016]

Wie sich die Phasen der quinären Mischung unter Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit verhalten, ist schwierig abzuschätzen. Bezüglich von H_2O gibt es aufgrund der geringen Löslichkeit von H_2O in überkritischem CO_2 eine Tendenz zur Phasenseparation. Im Bezug auf CH_3OH kann vermutet werden, dass anhand der kritischen Linien-Verläufe der $\text{CH}_3\text{OH-CO}$ -, -CO_2 -, -H_2 -Mischungen die Existenz von homogenen Phasen vorliegen. Visuelle Sichtzellen-Experimente bieten hier eine Möglichkeit des Einblicks.

2.4 Zustandsgleichungen – Thermodynamische Berechnung von Gleichgewichten

Komplett empirisch erarbeitete Korrelationen (ideale Gasgleichung) sind sehr nützliche Werkzeuge in den Natur- und Ingenieurwissenschaften, um Stoffeigenschaften innerhalb ihres Gültigkeitsbereichs zu bestimmen. Um über den Vertrauensbereich hinaus Korrelationen anwenden zu können, sind belastbare Theorien zu verwenden. Dennoch hat sich gezeigt, dass die Kombination aus beidem, Theorie und Empirik, eine aussagekräftige und belastbare Methode zur Verknüpfung von Eigenschaften an physikalische Größen bietet. Ein Beispiel hierfür ist die *Van-der-Waals*-Gleichung (s. **Gleichung 2-12**). Diese Gleichung ist eine Modifikation des idealen Gasgesetzes, welche um zwei physikalische sinnvolle Parameter erweitert wurde.^[Pol-2000]

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Die Parameter a und b sind die zwei *Van-der-Waals*-Konstanten, auch Kohäsionsdruck und Kovolumen genannt, welche nicht zwangsläufig konstant sind, sondern unterschiedlich von n und V abhängen. Während a ein Maß für die gegenseitige Wechselwirkung der Gasteilchen ist, entspricht b dem Eigenvolumen des Gasteilchens von einem Mol Gas. Die Gleichung versagt bei höherem Druck, da das angenommene starre Eigenvolumen der Gasmoleküle keine Kompression des Molvolumens zulässt. Qualitativ beschreibt die *Van-der-Waals*-Gleichung die Gas- und Flüssigphase richtig.

Für eine verbesserte quantitative Beschreibung von Stoffeigenschaften wurden halbempirische Zustandsgleichungen weiterentwickelt, welche auf der *Van-der-Waals*-Gleichung basieren. Als Beispiel soll an dieser Stelle die Zustandsgleichung nach *Soave-Redlich-Kwong* (RSK) angeführt werden, da diese in der vorliegenden Arbeit verwendet wird:

$$p = \frac{RT}{V_m - b_{ii}} - \frac{a_{ii}(T)}{V_m(V_m + b_{ii})} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Bei dieser Gleichung wird das Eigenvolumen der Gasteilchen über den Parameter b_{ii} und die temperaturabhängige Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen über den Parameter a_{ii} definiert. Die Berechnung erfolgt über das pVT -Verhalten am kritischen Punkt gemäß:

$$a_{ii}(T) = 0,42748 \cdot \frac{R^2 T_{kr,i}^2}{p_{kr,i}} \cdot \alpha_{ii}(T) \quad \text{Gleichung 2-14}$$

$$\alpha_{ii}(T) = \left[1 + (0,48 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2)(1 - T_{r,i}^{0,5})\right]^2 \quad \text{Gleichung 2-15}$$

$$b_{ii} = 0,08664 \cdot \frac{RT_{kr,i}}{p_{kr,i}} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

$p_{kr,i}$ und $T_{kr,i}$ sind kritischen Größen der Komponente i .

Diese Gleichungen ermöglichen quantitativ Berechnungen des Phasengleichgewichtsverhaltens für Reinstoffe. Der azentrische Faktor ω_i ist ein Maß für die Abweichung eines Moleküls von der idealen Kugelform:

$$\omega_i = -\log_{10} \left(\frac{p_s}{p_{kr}} \right)_{T_r=0,7} - 1 \quad \text{Gleichung 2-17}$$

T_r reduzierte Temperatur, p_s Sättigungsdampfdruck bei T_r

Mehrkomponenten-Systeme

Für Mehrkomponentensysteme sind Regeln für die Mischungsparameter für das Eigenvolumen b_{ii} und die molekularen Wechselwirkungen a_{ij} aufzustellen. Eine mögliche Variante besteht in der *Van-der-Waals*-Mischungsregel, bei der einfache empirische Gleichungen unter Berücksichtigung binärer Wechselwirkung zwischen den Komponenten i und j angewandt werden. Für die Berechnung der Mischungsparameter a und b aus den Reinstoffparametern wird folgende Beziehung genutzt:

$$b = \sum_i z_i b_{ii} \quad \text{Gleichung 2-18}$$

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad \text{Gleichung 2-19}$$

Dabei ist z_i der Stoffmengenanteil für die flüssige Phase (x_i) bzw. für die Dampfphase (y_i). Der benötigte Parameter a_{ij} kann aus den Reinstoffparametern berechnet werden unter Zuhilfenahme eines anpassbaren binären Parameters k_{ij} , welcher über die Kombinationsregel nach *Van-der-Waals* erhalten werden kann:

$$a_{ij} = \sqrt{(a_{ii}a_{jj})} \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Der Parameter k_{ij} stellt in diesem Zusammenhang einen empirischen Parameter dar, welcher an die experimentellen Phasengleichgewichtsdaten der binären Systeme angepasst werden muss. Die Mischungsregel ist nur für die Mischung von unpolaren und etwa gleichgroßen

Molekülen zulässig und ausreichend genau. Eine verbesserte Beschreibung von Mischungseigenschaften ist durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der zwischenmolekularen Wechselwirkungen von der Mischungszusammensetzung zugänglich. Hierbei kommt ein G^E -Modell zum Einsatz. Die molare Exzess-Gibbs-Energie (freie Exzess-Enthalpie) kann über unterschiedliche Methoden, wie zum Beispiel dem *UNIFAC*-Modell (*Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients*) oder dem *NRTL*-Modell (*Non-Random-Two-Liquid*), berechnet werden.^[Pol-2000]

Eine komplexe Mischungsregel ist die modifizierte Mischungsregel zweiter Ordnung nach *Huron-Vidal* (MHVII), welche an dieser Stelle erläutert wird, weil diese Regel bei den Simulationen mit ASPEN Plus® verwendet wird.^[Dah-1990] Für die Mischungsregel wird der zuvor beschriebene a -Parameter neu definiert, während der b -Parameter unverändert bleibt:

$$\alpha_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii}RT} \text{ oder } \alpha_{mix} = \left(\frac{a}{bRT} \right)_{mix} \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Der MHVII geht die Mischungsregel erster Ordnung voraus (MHVI) und für diese gilt:

$$\alpha_{mix} = \sum_i z_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_i z_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \right] \quad \text{Gleichung 2-22}$$

Gleichung 2-22 ist die modifizierte *Huron-Vidal*-Mischungsregel erster Ordnung, welche gute Ergebnisse und eine gute Wiedergabe des G^E -Modells liefert. Der Parameter q_1 resultiert aus der Herleitung und hängt von der verwendeten Zustandsgleichung und den getroffenen Annahmen ab und beträgt 0,593 für MHVI. Es sei angemerkt, dass sich der Referenzdruck von MHVI auf 0 bar bezieht. Für eine weitergehende Verbesserung der Mischungsregel wurde die modifizierte *Huron-Vidal*-Mischungsregel zweiter Ordnung (s. **Gleichung 2-23**) eingeführt, welche über einen weiteren Term verfügt:

$$q_1 \left(\alpha_{mix} - \sum_i z_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha_{mix}^2 - \sum_i z_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{G_0^E}{RT} + \sum_i z_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \quad \text{Gleichung 2-23}$$

Die benötigten Werte für q_1 und q_2 betragen für RKS -0,478 und -0,0047. Sofern die Parameter $T_{kr,i}$, $p_{kr,i}$ und G^E bekannt sind, kann α_{mix} berechnet werden und für die Lösung der Zustandsgleichung (s. **Gleichung 2-13**) verwendet werden. Es gilt $a_{ii}(T)$ ist gleich α_{mix} .^[Dah-1990, Dah-1992, Djo-2001]

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Versuchsaufbauten der verwendeten Messapparaturen sowie die Analytik im Detail beschrieben. Es werden die Spezifikationen und Messparameter der Produktanalytik und der Charakterisierungsmethoden der Katalysatoren erläutert. Dem schließt sich die genaue Beschreibung der Versuchsdurchführungen einzelner Messungen in Batch-, PFR- und CSTR-Reaktoren sowie die der Dichtemessungen an.

3.1 Apparatives

In diesem ersten Abschnitt des experimentellen Teils sollen die Versuchsaufbauten und deren Spezifikationen für die reaktionstechnische Untersuchung, Dichte-Messung und Analyse-Verfahren beschrieben werden.

3.1.1 Aufbau der Batch-Apparatur

Zur katalytischen Umsetzung von H_2 in überkritischem CO_2 wurden im Rahmen dieser Arbeit Vorversuche in einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen zylindrischen Körper aus Edelstahl (WN 1.4571) mit einer Wandstärke von 4 cm, bestehend aus einem Unterteil und einem Deckel, mit einem Reaktorvolumen von 34,2 mL. Zum Abdichten der beiden Reaktorsegmente wird eine 2 mm starke Grafitdichtung benutzt. Der Reaktor wird elektrisch über einen Aluminiumblock (WN 1.7711) mit vier Heizpatronen zu jeweils 500 W beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Regler (Modell: 808 und PT 100, Firma *Eurotherm (USA)*). Das Reaktionsgemisch wird mit einem neodymbasierten Stabmagnet gerührt. Der Deckel verfügt über vier Anschlüsse, wovon einer für ein NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K) zur Temperaturmessung im Reaktor dient. Ein weiterer Anschluss ist für die Druckmessung mit Hilfe eines Manometers vorgesehen. Für das Abschließen des Reaktors wird ein Hochdrucknadelventil am Deckel verwendet. Zum Schutz vor Überdruck ist der Reaktor mit einer Berstscheibe (Berstdruck 500 bar) ausgestattet. Der Aufbau des diskontinuierlichen Reaktors ist in **Abbildung 3-1** dargestellt.

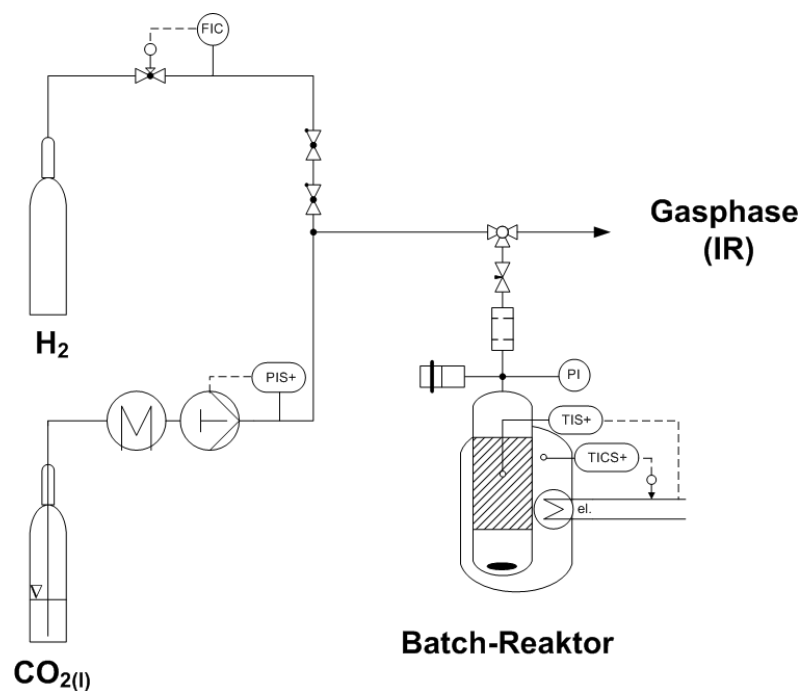


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des Batch-Autoklavens, $T_{max} = 400\text{ °C}$, $p_{max} = 400\text{ bar}$.

Die Dosierung der Reaktionsmedien erfolgt einerseits für H_2 über einen Hochdruck-Mass-Flow-Controller (MFC, Modell: In-Flow, F-242MI, 1000 g h^{-1} Luft, Firma *Bronkhorst High-Tech B.V.* (Niederlande)), der an einer 300 bar- H_2 -Flasche angeschlossen ist, andererseits für verflüssigtes CO_2 über eine Pumpe (Modell: Preparative Pump P1800) der Firma *Knauer* (Deutschland), die aus einer CO_2 -Flasche mit Steigrohr versorgt wird. Um zu gewährleisten, dass das CO_2 flüssig im Pumpenkopf bleibt, wird der CO_2 -Feed auf -5 °C herab gekühlt.

3.1.2 Aufbau des kontinuierlich betriebenen Versuchsstands

Zur katalytischen Umsetzung von H_2 in überkritischem CO_2 wurden im Rahmen dieser Arbeit kontinuierlich betriebene Versuche in zwei unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt. Es handelt sich hierbei zum einen um einen CSTR (*continuous stirred tank reactor*) in Form eines zylindrischen Körpers aus Edelstahl (WN 1.4571) mit einer Wandstärke von 4 cm, bestehend aus einem Unterteil und einem Deckel, mit einem Reaktorvolumen von 47,1 mL. Zum Abdichten der beiden Reaktorsegmente wird eine 2 mm starke Grafitdichtung benutzt. Der Reaktor wird elektrisch über einen Aluminiumblock (WN 1.7711) mit vier Heizpatronen zu jeweils 400 W beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Regler (Modell: 808 und PT 100) der Firma *Eurotherm* (USA). Das Reaktionsgemisch wird mit einem neodymbasierten Stabmagnet gerührt. Der Deckel verfügt über drei Anschlüsse, wovon einer für ein NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K) zur Temperaturmessung im Reaktor dient. Zwei weitere Anschlüsse

sind jeweils der Ein- und -Auslass. Zudem enthält der CSTR einen entnehmbaren Reaktoreinsatz, in dem die Katalysatorschüttung zwischen Quarzwolle und zwei feinen Metallnetzen (Maschenweite 40 μm) fixiert werden kann.

Zum anderen wird ein Edelstahl-Rohrreaktor (*plug flow reactor PFR*) (WN S316) in U-Form ($d_a = 6,35 \text{ mm}$ ($1/4''$), $d_i = 4,57 \text{ mm}$, $l = 75 \text{ cm}$) mit einem Rohrvolumen von 12,3 mL verwendet. Der Reaktor wird über einen passgenauen Aluminiumblock (WN 1.7711) mit drei Heizpatronen, zweimal 400 W und einmal 500 W, beheizt. Die Temperaturmessung im Reaktor erfolgt direkt in der Katalysatorschüttung (Typ K mit Einstechspitze), welche zwischen Quarzwolle fixiert wird. Der Aufbau des kontinuierlich betriebenen Reaktors ist in **Abbildung 3-2** dargestellt. Beiden Reaktoren sind statische Mischer vorgeschaltet.

Ein weiterer verwendeter Reaktor ist ein gerades Rohr ($d_a = 25,4 \text{ mm}$ ($1''$), $d_i = 22,1 \text{ mm}$ ($0,87''$), $l = 40 \text{ cm}$) zur Verlängerung der Kontaktzeiten des Feeds. Dieser Reaktor wird über zwei Heizpatronen (je 600 W) beheizt. Die Höhe der Katalysatorschüttung beträgt 20 cm.

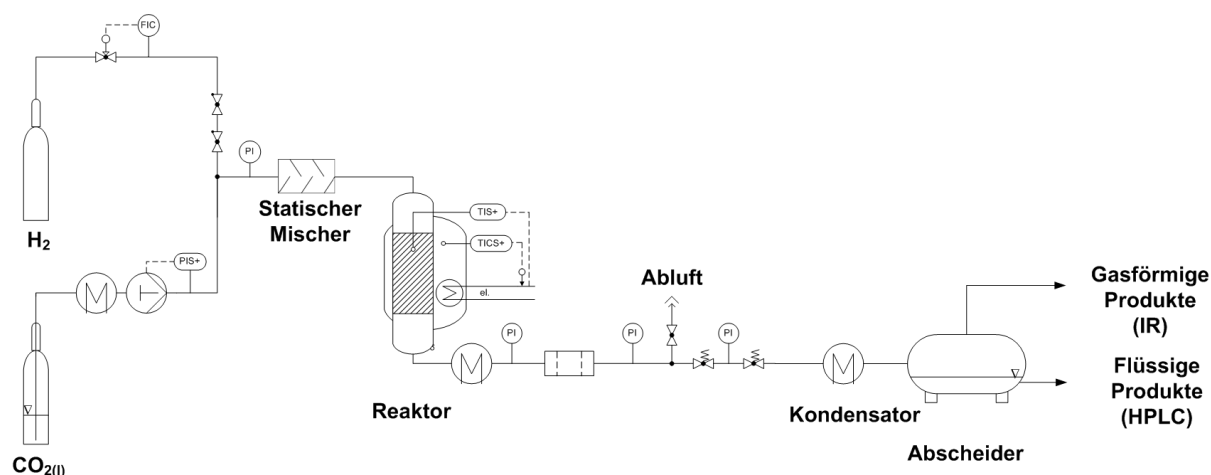


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des kontinuierlich betriebenen Rohrreaktors, $T_{\text{max}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{max}} = 400 \text{ bar}$.

Die Zufuhr der Reaktionsmedien erfolgt einerseits für H_2 über einen Hochdruck-Mass-Flow-Controller (MFC, Modell: In-Flow, F-242MI, 1000 g h^{-1} Luft) der Firma *Bronkhorst High-Tech B.V.* (Niederlande), der an einer 300 bar- H_2 -Flasche angeschlossen ist, andererseits für verflüssigtes CO_2 über eine Pumpe (Modell: Preparative Pump P1800) der Firma *Knauer* (Deutschland), die aus einer CO_2 -Flasche mit Steigrohr versorgt wird. Um sicherzustellen, dass das CO_2 beim Komprimieren und Fördern flüssig im Pumpenkopf bleibt, wird der CO_2 -Feed auf $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ herab gekühlt. Nach dem Reaktor wird der Produktstrom auf $15 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und über zwei Entspannungsstufen (Überströmer, 150 zu 80 zu 1 bar) auf Atmosphärendruck

entspannt. Die Produkttrennung in flüssig und gasförmig erfolgt in einem zweistufigen Kondensator bei $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Slurry aus Essigsäureisopropylester).

3.1.3 Aufbau der Biegeschwingerapparatur

Die Dichtemessungen von H_2 und CO_2 und deren Mischungen wurden in einer Biegeschwingerapparatur durchgeführt (s. **Abbildung 3-3**).^[Mic-2009] Die Dichtemessanlage besteht aus einem Prototypen einer Dichtemesszelle für hohe Drücke und Temperaturen (DMA-HDT) der Firma *Anton Paar (Österreich)*. Das DMA-HDT-System besteht aus der eigentlichen Messzelle und einem modifizierten DMA 5000-Steuerungsrechner. Die Messzelle beinhaltet einen Messschwinger, eine Sensor- und eine Erregerspule, einem Thermostaten mit Kühlkreislauf (Luft, Wasser) und zwei Temperaturfühlern (Mess- und Regeltemperatur). Das Messzellenmaterial des Biegeschwingers ist Hastelloy C-276. Die Periodenmessung und Temperaturreglung erfolgt über den DMA-Steuerungsrechner, welcher über eine RS232-Schnittstelle an einen PC mit der Software LabView 7.1 der Firma *National Instruments (USA)* angeschlossen ist.

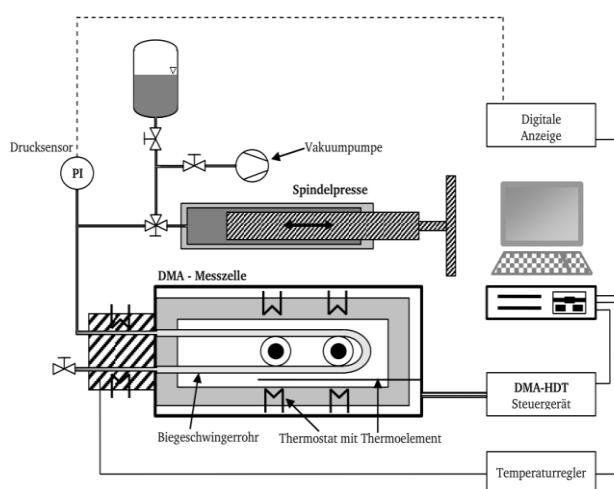


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau der Dichtemessanlage.^[Mic-2009]

Zur Verringerung des Temperaturgradienten am Biegeschwinger und somit der Messabbrüche wurde eine Vorheizung (500 W) vor dem Biegeschwinger montiert. Die Vorheizung wird mit einem Temperaturregler der Firma *Julabo GmbH (Deutschland)* des Typs LC5-E geregelt. Die Temperaturregistrierung am PC mittels LabView 7.1 erfolgt mit einem Multimeter der Firma *WB Elektronik (Deutschland)* des Typs RSE 5220 über eine RS232-Schnittstelle. Der Druck im Biegeschwinger wird über eine manuell bediente Spindelpresse der Firma *High Pressure*

Equipment Company HIP (USA, Serie 30 kpsi) eingestellt. Die Druckregistrierung wird wie bei der Temperaturregistrierung realisiert. Als Druckmessung kommt ein Drucksensor der Firma *Kobold Messring GmbH (Deutschland)* des Typs 3349 ($p = 600 \text{ bar}$) zum Einsatz. Direkt vor dem Drucksensor wird ein mit Kühlwasser gespeister Wärmetauscher installiert, um die Druckmembran vor Überhitzung zu schützen.

3.1.4 HPLC-Analytik

Die Analyse der kondensierten Flüssigprodukte erfolgte mithilfe eines HPLC-Systems der Firma *Varian (Deutschland)*, welches mit der firmeneigenen Software *Galaxie®* (Version 1.9.302.530) bedient wird. Das System besteht neben einer HPLC-Pumpe (*Varian® ProStar 215*) und einem Autosampler (*Spark Basic Marathon*) aus einer beheizten Trennsäule (*EuroKat H, Vertex-Säule 300 x 8 mm, 10 μm , Firma Knauer*) und einem Brechungsindex-Detektor (*Varian® RI ProStar 350*). Die Trennsäule wird auf 25°C , der Detektor auf 40°C temperiert. Als Eluent dient verdünnte Schwefelsäure ($0,002 \text{ mol L}^{-1}$) mit einem Fluss von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Die Laufzeit beträgt 60 min. Diese und weitere Daten des HPLC-Systems sind in **Tabelle 3-1** zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Parameter des HPLC-Analytiksystems.

Parameter	Einstellung
Autosampler	<i>Spark Basic Marathon</i>
RI-Detektor	<i>Varian® Pro Star 350</i> , Detektortemperatur 40°C
Eluentpumpe	<i>Varian® RI ProStar 215</i>
Säule	<i>EuroKat H, Vertex-Säule 300 x 8 mm, 10 μm, Firma Knauer</i> , Säulentemperatur 25°C
Eluent	$0,002 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure
Eluentenfluss	$0,5 \text{ mL min}^{-1}$
Injektionsvolumen	20 mL

Die Identifikation der Peaks erfolgt durch einen Vergleich der Retentionszeiten der Reinsubstanzen. Für die Kalibration werden Methanol-Konzentrationen von 0,1 bis 1 % (g g^{-1}) gewählt. Die Auswertung erfolgte über die Fläche der Peaks mit Hilfe der Software *Galaxie Chromatographie Data System (V.1.902.302.952)* der Firma *Varian*.

3.1.5 IR-Spektroskopie

Zur Analyse der Gasphase diente ein FTIR-Spektrometer vom Typ *alpha-T* der Firma *Bruker* (Deutschland). Die Fenster der Gasmesszelle (Länge 5 cm) bestehen aus Zinkselenid. Die Spektrenaufnahme sowie die Gerätesteuerung erfolgt über die Software Opus 6.5 der Firma *Bruker*. Folgende Geräteeinstellungen wurden für die Aufnahme der Spektren gewählt (Tabelle 3-2):

Tabelle 3-2: Geräteeinstellungen für die Aufnahme von FTIR-Spektren.

Parameter	Einstellung
Gasmesszelle	Eigenbau, Edelstahl
Fenster	Zinkselenid
Auflösung	1 cm ⁻¹
spektraler Bereich	500 - 4000 cm ⁻¹
optische Weglänge	10 cm
Hintergrundmessung	3 min (in Stickstoff)
Probenmessung	3 min (60 Scans)

3.1.6 Aufbau der Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TG/DTA)

Die TG/DTA-Analysen wurden an einem Gerät des Typs STA-449 C Jupiter[®] der Firma *Netzsch* durchgeführt. Zur entsprechenden Gasversorgung der Messapparatur ist ein Gasversorgungsmodul mit MFC vorgeschaltet. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage kann der Dissertation von *Contiu* entnommen werden.^[Con-2011]

3.1.7 BET-Oberflächenbestimmungen

Die Bestimmung der *Brunauer-Emmett-Teller Oberfläche (BET)* erfolgt extern durch Mitarbeiter des Eduard-Zintl-Instituts an der TU Darmstadt an einem Gerät des Typs *NOVA Station* der Firma *Quantachrome Instruments (USA)*. Die Vorbehandlung der Proben besteht im Ausheizen bei 300 °C im Vakuum. Im Normalfall dauert die Vorbehandlung 24 h. Danach schließt sich die Messung mit Stickstoff als Sondengas an.

3.1.8 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenbeugung (EDX)

Im Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt werden an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop HREM des Typs *JSM-7600F* der Firma *JEOL Ltd. (Japan)* topographische Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung durchgeführt. Zur Probenbehandlung wurden die pulverförmigen Katalysatoren auf Graphitfolie fixiert und mit Gold besputtert. Anschließend wurden die Proben unter Hochvakuum ($< 10^{-6}$ mbar) vermessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 keV, der Arbeitsabstand 8 mm. Im gleichen Gerät werden EDX-Screening der Katalysatoroberfläche durchgeführt (Gerät: INCAEnergy 350 der Firma *Oxford Instruments Ltd. (Vereinigtes Königreich)*).

3.1.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt wurden ebenfalls transmissionselektronische Aufnahmen des Katalysators unter Mithilfe von S. Klemenz vom Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt gemacht. Hierzu wurde das Gerät F2100 (Feldemission, 200 kV) der Firma *JEOL Ltd. (Japan)* verwendet.

3.1.10 Röntgenbeugung

Die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung wurde im Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt von S. Klemenz an einem Stadi-P-Diffraktometer der Firma *Stoe GmbH (Deutschland)* unter Verwendung einer Cu-K $_{\alpha,1}$ -Strahlungsquelle angefertigt.

3.2 Präparatives und Experimentelles

In diesem Abschnitt werden die Präparation der Katalysatoren sowie die Versuchsdurchführungen beschrieben.

3.2.1 Katalysatorpräparation von CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren

Die Präparation der CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren erfolgt in Anlehnung der Vorschrift von *Jung et al.* durch Cofällung.^[Jun-2010] Die molare Zusammensetzung sowie die weiteren Spezifikationen und die Bezugsquellen der Chemikalien können **Tabelle 8-1** entnommen werden.

Zu Beginn der Präparation eines Katalysators wird eine 0,3 mol L⁻¹ Metallsalzlösung, bezogen auf die Gesamtkonzentration der Metallionen, bei Raumtemperatur angesetzt. Hierbei wird

die molare Metallionenzusammensetzung ($6:3:1 \text{ mol mol}^{-1}$) bereits berücksichtigt. Es werden Kupfernitrat · Trihydrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Zinknitrat · Hexahydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Aluminium-nitrat · Nonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ als Ausgangssalze verwendet. Als Lösungsmittel kommt vollentsalztes Wasser zum Einsatz. Zur vorgelegten Metallsalzmutterlösung wird nun die 3 mol L^{-1} Na_2CO_3 -Lösung tropfenweise, bis ein pH-Wert von 7 erreicht ist, bei Raumtemperatur zugegeben. Die Kontrolle des pH-Werts erfolgt über ein pH-Meter. Nach abgeschlossener Fällung wird die erhaltene grünbläuliche Suspension für einen bestimmten Zeitraum (Alterungszeit) kontinuierlich gerührt. In der Regel erfolgte dies für 72 h bei Raumtemperatur. Im Anschluss wird der Feststoff von der Mutterlauge durch Filtration voneinander getrennt und mit 2 L vollentsalztem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird 24 h zwischen 80 und 100 °C getrocknet, bevor dieser zerkleinert und zu $< 160 \mu\text{m}$ feinem Pulver klassiert wird. Der letzte Schritt der Katalysatorpräparation ist die Kalzinierung des Rückstands (Präkursor). Diese thermische Behandlung erfolgt in einem Drehrohrofen, dessen Aufbau detailliert in der Arbeit von *Kantchev* beschrieben ist.^[Kan-2011] Für die thermische Behandlung wird das Pulver zunächst 70 min bei 155 °C unter Luftatmosphäre erhitzt, anschließend 390 min bei 455 °C unter Luftatmosphäre kalziniert. Bei beiden Aufheizrampen betrug die Heizrate 4 °C min^{-1} . Nach der Kalzinierung wird das braun bis schwarze Katalysatorpulver erneut zu $< 160 \mu\text{m}$ großen Partikeln klassiert.

Sollte bei einem Katalysator von der oben genannten Vorschrift abgewichen worden sein, wird dies explizit in der Diskussion erwähnt.

3.2.2 Versuchsdurchführung in der Batch-Anlage

Die Versuchsdurchführung gliedert sich in zwei Teilschritte, die Aktivierung des Katalysators durch Reduktion und die Reaktion. Die aktive Spezies des Katalysators ist „reduziertes Kupfer“ und nicht das eingesetzte Kupferoxid. Reduziertes Kupfer ist jedoch in fein dispergierter Form an Luft nicht stabil und würde innerhalb kürzester Zeit oxidieren. Aus diesem Grund wird der Katalysator direkt vor der Reaktion im Reaktor reduziert. Bei der Reduktion wird selektiv CuO zu Cu^0 reduziert, während Zink und Aluminium in der oxidischen Form verbleiben.^[Him-1983] Für einen Batch-Versuch wird 1 g Katalysator abgewogen. Dem schließt sich eine 15-fache Druckwechselpülung auf 9,5 bar mit einem H_2/Ar -Gemisch ($5 \% (\text{L L}^{-1}) \text{H}_2$ in Ar) an. Dann wird das H_2 -Ar-Gasgemisch mit 9,5 bar aufgedrückt und auf 250 °C geheizt und 6 h konstant gehalten. Es stellt sich ein Druck von ca. 25 bar ein. Nach dem Abkühlen des Reaktors kann die Reaktion gestartet werden. Hierzu wird der Reaktor bei Raumtemperatur, nach Entspannung auf Atmosphärendruck, 6-mal mit 80 bar H_2 gespült, bei

80 bar H_2 belassen und anschließend mit CO_2 auf 100 bar aufgedrückt. Das Startgemisch besitzt somit einen H_2 -Überschuss ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3,3:1 \text{ mol mol}^{-1}$). Alle Experimente werden bei 250 °C und einer Reaktionszeit von 2 h durchgeführt. Es stellt sich ein entsprechender Druck von ca. 170 bis 190 bar bei 250 °C ein. Nach Ende der Reaktion wird der Reaktor in einem kontinuierlich gekühlten Wasserbad (ca. 5 °C) auf Raumtemperatur gekühlt und der Abgasstrom mittels FTIR-Spektroskopie analysiert. Zur Abschätzung der CH_3OH -Ausbeute wurde das FTIR-Spektrum unter Annahmen quantitativ ausgewertet. Im Falle flüssiger Produkte wird die HPLC-Analytik herangezogen, indem der Reaktorbehälterinhalt inklusive des Katalysators mit 10 mL vollentsalztem Wasser aufgenommen wird.

3.2.3 Versuchsdurchführung der kontinuierlich durchgeführten Versuche

Die Versuchsdurchführung der kontinuierlichen Versuche gliedert sich aus den zuvor genannten Gründen (s. **Abschnitt 3.2.2**) ebenfalls in zwei Teilschritte: die Reduktion und die Reaktion. Die nachfolgende Beschreibung gilt für beide Reaktortypen (CSTR/PFR). Für die Reaktionen wurden entweder 1,0 g Katalysator für den PFR (1/4“-Reaktor) oder 0,5 g Katalysator für den CSTR zwischen zwei Lagen Quarzwolle fixiert. Die Reduktion wird unter reiner H_2 -Atmosphäre bei 150 bar ($0,85 \text{ NL h}^{-1}$, 280 °C, 6 h) durchgeführt. Nach Ablauf der Reduktionszeit kühlt der Reaktor über Nacht (ca. 12 h) auf ca. 50 °C ab. Die Versuche des 1“-PFR wurden ebenso durchgeführt, nur wurde die Katalysatormasse erhöht. Es wurden vom CZA-Katalysator 2,5 g und vom pelletierten Industrie-Katalysator 116 g benutzt.

Im Anschluss wird der Reaktor unter der reinen H_2 -Atmosphäre (150 bar) auf die erste Reaktionstemperatur aufgeheizt. Anschließend wird das Feedgas zudosiert. Allgemein wird bei einem $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis (HCV) von 3:1 (mol mol^{-1}) gearbeitet. Nach Zugabe des Reaktionsgases und dem Einstellen der Parameter wird eine halbstündige Einlaufphase gefahren, bevor die flüssigen Produkte in zwei Kondensatoren bei -72 °C für 30 min kondensiert werden. Der Dampfdruck von CH_3OH wurde über die Dampfdruckparameter von *Goodwin et al.* auf $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ abgeschätzt.^[Goo-1987] So kann davon ausgegangen werden, dass CH_3OH nahezu quantitativ kondensiert. Anschließend kann die Temperatur und/oder der Feedstrom variiert werden. Es wurden Temperaturen zwischen 230 und 380 °C und Verweilzeiten zwischen 0,5 und 2,2 s verwendet. Beim 1/4“-PFR wurde auf einen Wechsel der Katalysatoren zwischen den Temperaturen verzichtet, die Anlage wurde dann erneut unter reiner H_2 -Atmosphäre hochgeheizt. Die Verweilzeiten werden für eine Temperatur einheitlich vermessen, bevor die nächsthöhere Temperatur untersucht wurde. Beim CSTR wurde der Katalysator nach jeder Temperatur gewechselt. Abweichungen von dieser

Versuchsdurchführung werden in den entsprechenden Ergebnisabschnitten eindeutig vermerkt.

3.2.4 Probennahme und -vorbereitung zur HPLC-Analyse

Der CH₃OH-Gehalt der kondensierten flüssigen Proben (H₂O, CH₃OH, HCOOH) wird mittels HPLC quantitativ bestimmt. Für die Messungen müssen die Proben zum Schutz der Säule mit Ionentauscher vorbehandelt werden. Hierfür werden 250 mg flüssiges Produkt mit vollentsalztem Wasser auf 25 g aufgefüllt. Von dieser Mutterlösung werden 3 mL mit 250 mg Ionentauscher (Amberlite IR 120, H⁺-Form) versetzt und 10 min geschüttelt. Die überstehende Lösung wird anschließend über die HPLC-Analyse vermessen.

3.2.5 Durchführung der Dichte-Messungen

Für die jeweilige Dichtemessung eines H₂-CO₂-Gemisches wird das entsprechende Gemisch in der Dichtemesszelle vorgelegt, indem die Messzelle mindestens 15 min mit dem entsprechenden Feed gespült wird. Für die Kalibrierung (H₂, He, N₂, Ar, CO₂) wurde gleichermaßen verfahren. Die Dichten wurden bei einem Druck von 150 bar und zwischen 200 und 400 °C in 20 °C-Schritten vermessen. Aufgrund eines Messabbruchs der Messung bei einer Temperatur von 300 °C ist diese Temperatur entfallen. Bei dieser Biegeschwinger-messapparatur werden die Temperaturen und Drücke manuell eingestellt. Die Temperaturen werden vom niedrigsten bis zum maximalen Wert geändert.

Zu Beginn wird die Messzelle auf 200 °C erhitzt und über 24 h konstant gehalten. Während des Erhitzens wird das Feedgas zudosiert. Bei bereits temperierter Messzelle wird nach der Dosierung des Messgases oder -gasgemischs der Biegeschwinger 4 - 6 h konstant eingefahren und auf 200 °C gehalten. Am Steuerungsgerät wie am Auswertungsrechner kann die Konstanz der Periodendauer kontrolliert werden. Am Steuerungsgerät wird neben der Temperatur und dem Druck die Periodendauer (Oszillationsperiode τ_o) des schwingenden Rohres angezeigt, die je nach Dichte, Temperatur und Druck im Bereich zwischen 2200 und 2600 μ m bei einer Auflösung von einer 1 ns liegt. Sobald das Stabilitätskriterium (s. **Tabelle 3-3**) gewährleistet ist, wird die Periodendauer bei entsprechender Temperatur notiert. Anschließend wird die Messzelle auf die nächsthöhere Temperatur erwärmt und erneut mindestens 2 h bis zur Konstanz eingefahren. Nach Erreichen der Maximaltemperatur (400 °C) wird wieder auf 200 °C abgekühlt, während ab 250 °C der neue Feed für die nächste Messung vorgelegt wird.

Tabelle 3-3: Stabilitätskriterien für die Messung der Dichte an der Biegeschwingerapparatur.

Stabilitätskriterium	Definition
Periodenkriterium	Stabilitätskriterium, das für die Definition der Genauigkeit der Dichtemessung verwendet wird. $\tau_{O,Krit} = 0,01 \mu s$
Mittelwertfiltergröße	Zeitintervall, indem die Werte gemittelt werden. $t_{Int} = 60 s$
Zeitkriterium	Stabilitätskriterium, das für die Definition der Genauigkeit der Dichtemessung verwendet wird. In diesem Zeitintervall muss das Periodenkriterium erfüllt sein. $t_{Krit} = 60 s$

In der Arbeit von *Michalik* ist für diese Biegeschwingerapparatur eine Genauigkeit von $\pm 5 \text{ kg m}^{-3}$ aufgrund von Hystereseeffekten des Biegeschwingermaterials beobachtet worden.^[Mic-2009] In der vorliegenden Arbeit wurde eine Genauigkeit und ein Hystereseverhalten von $\pm 3 \text{ kg m}^{-3}$ festgestellt. Der Unterschied liegt in der Dichte der zu vermessenden Medien. *Michalik* hat in seiner Arbeit ausschließlich mit wässrigen, korrosiven Systemen gearbeitet, wohingegen in dieser Arbeit Gase vermessen wurden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung über einen Pt100-Temperaturfühler (Auflösung $\pm 1 \text{ mK}$) liegt bei $\pm 3 \text{ mK}$. Die Druckmessung des Drucksensors ist mit $\pm 0,5 \%$ Fehler behaftet.

3.2.6 Durchführung der Phasenversuche

Für die Phasenversuche wird eine Sichtzelle aus früheren Arbeiten verwendet.^[Krä-1996] Für die Versuche wird ein Feed generiert, der einem Produktstrom bei einem 60 %-igem Umsatz an CO_2 und einer CH_3OH -Selektivität von 67 % gleich kommt. Der Anteil an CO wird hierbei vernachlässigt, da keine Möglichkeit des Dosierens von CO bei 150 bar besteht. Der synthetisch erzeugte Produktstrom wird kontinuierlich in die Sichtzelle zugegeben und aufgeheizt. Der flüssige Anteil, bestehend aus H_2O und CH_3OH , wird über eine weitere HPLC-Pumpe zudosiert.

3.2.7 Versuchsdurchführung der TG- H_2 -Versuche

Die Reduzierbarkeit sowie der Reduktionsgrad der Katalysatoren wurden unter H_2 -Atmosphäre thermogravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden 50 mg Katalysator bei 10 % (L L^{-1}) H_2 in Ar bei 280 °C über 6 h reduziert. Bevor die Heizrampe (5 K min^{-1}) startete, wurde die Anlage 45 min mit dem Reduziergas gespült. Vor der Messreihe erfolgte eine Korrekturmessung unter den gleichen Reduktionsbedingungen ohne Katalysator.

4 Auswertung und Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Auswertung der Versuche vorgestellt. Dem schließt sich die Bewertung und Diskussion der Ergebnisse im Hinblick der Zielsetzung der Arbeit an. Zum Ziel dieser Arbeit wurde der Einblick in die CO_2 -Hydrierung unter überkritischen Bedingungen gesetzt. Zu Beginn wird ein Katalysatorscreening in Batch-Reaktoren für eine Reihe von Hydrierkatalysatoren in zur CO_2 -Hydrierung durchgeführt und evaluiert.

Im Mittelpunkt der Untersuchung steht die CO_2 -Hydrierung zu CH_3OH an einem $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, um das Verhalten der heterogenen Katalyse in einem kontinuierlichen Rohrreaktor zu prüfen. Hierfür wird zuerst eine stabile Präparationsmethode für einen Modellkatalysator ermittelt und die hergestellten Katalysatoren werden charakterisiert. Anhand von Verweilzeit- und Feedvariationen sollen Erkenntnisse über den Parallelmechanismus der CO_2 -Hydrierung und die mögliche Quelle des CO , CH_3OH gewonnen werden.

Zum besseren Verständnis der Phasen- und Dichtezustände des CO_2 - H_2 -Systems und zusätzlichen, anderen Bestandteilen des Produktstroms wurden Dichten von CO_2 - H_2 -Gemischen unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt und eine Phasenuntersuchung des Produktstroms durchgeführt.

4.1 Auswertung

Der Abschnitt der Auswertung beschäftigt sich mit der Auswertung der experimentellen Daten und den mathematischen Grundlagen zur Berechnung der charakteristischen Größen (Umsatz, Ausbeute, Selektivität).

4.1.1 Auswertung der Batch-Versuche

Für die Berechnung des CO_2 -Umsatzes oder der CH_3OH -Ausbeute im Batch-Reaktor wird vereinfachend angenommen, dass CH_3OH das einzige Reaktionsprodukt ist. Die Ausbeute an CH_3OH wird hierzu durch Addition der Ausbeuten aus der IR- und HPLC-Analytik berechnet. CO wird vernachlässigt.

Das IR-Spektrometer wird für die Auswertung quantitativ für verschiedene Konzentrationen kalibriert (s. **Abbildung 4-1**). Für die Kalibrierkurven werden drei CH_3OH -Banden (1033 , 2844 und 3681 cm^{-1}) berücksichtigt, welche von den H_2O - und CO_2 -Banden separiert vorliegen.

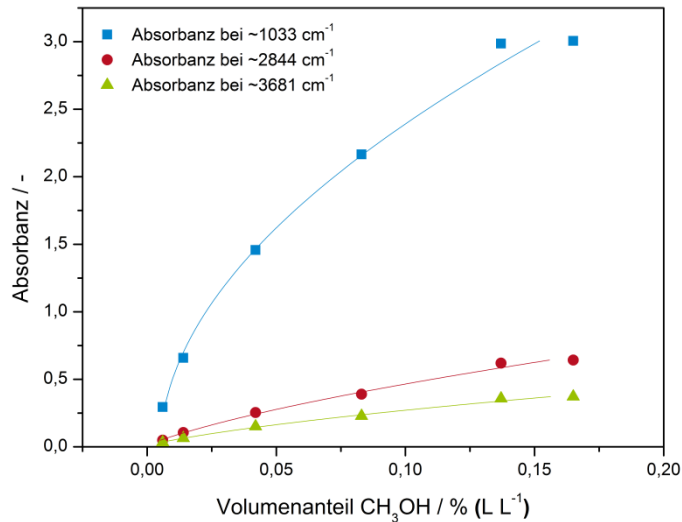


Abbildung 4-1: Auftragung der IR-Absorbanz in Abhängigkeit des CH₃OH-Volumenanteils bei Standardumgebungsbedingungen (SATP, 25 °C, 1,013 bar).

Die Messpunkte werden durch eine Potenzfunktion angepasst. Zur Berechnung des Volumenanteils aus den gemessenen Absorbanzen werden die drei einzelnen Volumenanteile aus den jeweiligen Kalibrierkurven arithmetisch gemittelt. Der Volumenanteil entspricht dabei dem Stoffmengenanteil an CH₃OH y_{CH_3OH} , aus dem die Stoffmenge an CH₃OH bestimmt wird.

Der Stoffmengenanteil an CH₃OH in der Gasphase y_{CH_3OH} ist dabei wie folgt definiert (**Gleichung 4-1**):

$$y_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH,Gas}}{n_{gesamt,Gas}} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Die Gesamtstoffmenge im Gas nach der Reaktion ergibt sich aus der Reaktionsgleichung der CH₃OH-Synthese. Mit der Annahme, dass CH₃OH das einzige Reaktionsprodukt darstellt, vereinfacht sich **Gleichung 4-2** mit $n_{aq,CH_3OH} = n_{aq,H_2O}$ zu **Gleichung 4-3**:

$$n_{gesamt,Gas} = (n_{CO_2,0} - n_{aq,CH_3OH}) + (n_{H_2,0} - 3 \cdot n_{aq,CH_3OH}) + n_{aq,CH_3OH} + n_{aq,H_2O} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

$$n_{gesamt,Gas} = (n_{CO_2,0} - n_{aq,CH_3OH}) + (n_{H_2,0} - 3 \cdot n_{aq,CH_3OH}) + 2 \cdot n_{aq,CH_3OH} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Durch weiteres Umformen und Einsetzen von **Gleichung 4-1** in **Gleichung 4-3** mit $n_{aq,CH_3OH} = n_{CH_3OH,Gas}$ resultiert **Gleichung 4-4**, welche ausschließlich von den eingesetzten

CO₂- und H₂-Stoffmengen zum Zeitpunkt t = 0 sowie vom Stoffmengenanteil an CH₃OH abhängt:

$$n_{gesamt,Gas} = \frac{n_{CO_2,0} + n_{H_2,0}}{1 + 2 \cdot y_{CH_3OH}} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Die eingesetzten CO₂- und H₂-Anfangsstoffmengen werden dabei gravimetrisch bestimmt. Die Massen und die entsprechenden Stoffmengen einer typischen Batch-Vorlage sind in **Tabelle 4-1** abgebildet.

Tabelle 4-1: Gravimetrisch bestimmte Massen und Anfangsstoffmengen an CO₂ und H₂.

Komponente i	m / g	n _{i,0} / mmol
CO ₂	1,40	31,9
H ₂	0,22	106,4

Mittels der Anfangsstoffmengen an H₂ und CO₂ und des Stoffmengenanteils an CH₃OH wird die Gesamtstoffmenge Gas ($n_{gesamt,Gas}$) berechnet. Anschließend kann die Stoffmenge an CH₃OH im Gas mit **Gleichung 4-1** bestimmt werden.

Die aus der Flüssigkeitsphase stammende CH₃OH-Stoffmenge $n_{CH_3OH,flüssig}$ wird mit Hilfe der HPLC erfasst. Hierzu wird die Masse der flüssigen Probe m_{fl} (10 g) mit dem CH₃OH-Massenanteil w_{CH_3OH} multipliziert und in die Stoffmenge umgerechnet (**Gleichung 4-5**). Der Massenanteil wurde über die HPLC-Analyse bestimmt.

$$n_{CH_3OH,flüssig} = \frac{m_{fl} \cdot w_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Zur Berechnung der CH₃OH-Ausbeute werden die Stoffmengen der Gas- und Flüssigphase addiert. Mit CO₂ als Bezugskomponente (aus einem Mol CO₂ entsteht ein Mol CH₃OH) lässt sich die CH₃OH-Ausbeute durch folgende Gleichung berechnen:

$$A_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH,flüssig} + n_{CH_3OH,Gas}}{n_{CO_2,0}} = \frac{n_{CH_3OH,Gesamt}}{n_{CO_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

4.1.2 Auswertung der kontinuierlichen Versuche

Zur Berechnung der charakteristischen Größen (U, A, S, Raum-Zeit-Ausbeute) werden drei Messgrößen verwendet: Masse der kondensierten Probe $m_{Kondensat}$, Massenanteil CH_3OH im Kondensat $w_{\text{CH}_3\text{OH},Kond}$ und die Zeit der Kondensation t_{Kond} . Die Eingangsstoffmengenströme von CO_2 und H_2 ($\dot{n}_{\text{CO}_2,0}$, $\dot{n}_{\text{H}_2,0}$) sind über die zuvor kalibrierten Dosiereinrichtung (MFC, Pumpe) bekannt.

Die Berechnung der Ausbeute erfolgt nach **Gleichung 4-7** über den Quotienten aus dem Stoffmengenstrom an CH_3OH $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ und dem maximal möglichen Stoffmengenstrom an CH_3OH $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH},max}$, welcher dem Äquivalent des stöchiometrischen Eingangsstoffmengenstroms von CO_2 $\dot{n}_{\text{CO}_2,0}$ entspricht.

$$A_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Unter Verwendung des CH_3OH -Massenanteils $w_{\text{CH}_3\text{OH}}$, der Masse der Probe $m_{Kondensat}$ und der Dauer der Kondensation t_{Kond} kann der Stoffmengenstrom an CH_3OH $\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in **Gleichung 4-7** ersetzt werden:

$$A_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{w_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot m_{Kondensat}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot t_{Kond} \cdot \dot{n}_{\text{CO}_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Die Ausbeute an H_2O wird analog zu **Gleichung 4-8** errechnet. Unter der Annahme, dass die Kondensate nur H_2O und CH_3OH enthalten, ergibt sich für den Massenanteil von H_2O $w_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - w_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

CH_3OH und H_2O entstehen bei der CO_2 -Hydrierung zu gleichen Teilen. Bei der RWGS-Reaktion entstehen CO und H_2O ebenfalls zu gleichen Teilen. Demnach berechnet sich der Stoffmengenstrom an CO \dot{n}_{CO} nach **Gleichung 4-10**. Die Ausbeute an CO berechnet sich analog zur Ausbeute an CH_3OH (s. **Gleichung 4-7**):

$$\dot{n}_{\text{CO}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Die Berechnung des Umsatzes erfolgt nach **Gleichung 4-11** über das Stoffmengenstromverhältnis der umgesetzten zur eingesetzten Menge an CO_2 :

$$U_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Der austretende Stoffmengenstrom von nicht umgesetzten CO_2 \dot{n}_{CO_2} ist nicht bekannt. Über die gebildete Menge CH_3OH kann die unbekannte Größe ersetzt werden. Da die RWGS-Reaktion als Nebenreaktion auftritt, muss zusätzlich die Menge des gebildeten CO berücksichtigt werden. Der Stoffmengenstrom \dot{n}_{CO_2} kann somit nach **Gleichung 4-12** berechnet werden:

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,0} - (\dot{n}_{CH_3OH} + \dot{n}_{CO}) \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Nach dem Einsetzen von **Gleichung 4-12** in **Gleichung 4-11** wird **Gleichung 4-13** erhalten:

$$U_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CH_3OH} + \dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-13}$$

Gleichung 4-10, nach \dot{n}_{H_2O} umgestellt, entspricht dem Zähler von **Gleichung 4-13**. Der CO_2 -Umsatz kommt somit der Ausbeute an Wasser gleich.

$$U_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CO_2,0}} = Y_{H_2O} = \frac{\frac{m_{Kondensat} \cdot (1 - w_{CH_3OH})}{M_{H_2O} \cdot t_{Kond}}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \quad \text{Gleichung 4-14}$$

Die Berechnung der CH_3OH -Selektivität erfolgt nach **Gleichung 4-15**:

$$S_{CH_3OH} = \frac{A_{CH_3OH}}{U_{CO_2}} \quad \text{Gleichung 4-15}$$

Die Berechnung der CO -Selektivität errechnet sich analog zu **Gleichung 4-15**. Beide Selektivitäten ergänzen sich zu 1. Somit gilt **Gleichung 4-16**:

$$S_{CO} = 1 - S_{CH_3OH} \quad \text{Gleichung 4-16}$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute RZA wird als die spezifisch auf die Katalysatormasse bezogene Produktionsleistung definiert und entspricht einer Masse-Zeit-Ausbeute und wird nach **Gleichung 4-17** berechnet. Die herkömmliche Raum-Zeit-Ausbeute ist über die Dichte des Katalysators ρ_{Kat} (s. Anhang Abschnitt 9.5) zugänglich:

$$RZA = \frac{\dot{m}_{CH_3OH}}{m_{Kat}} \quad \text{Gleichung 4-17}$$

Bei der Auswertung der CSTR-Resultate stellt die Verweilzeit τ eine reaktionstechnische Kenngröße dar und wird gemäß **Gleichung 4-18** für die Reaktionsbedingungen berechnet. Die Dichte für den Eingangsvolumenstrom \dot{V}_0 wurde experimentell bestimmt. V_R entspricht dem Reaktorvolumen.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

Bei der Auswertung der Rohrreaktorversuche wird die Verweilzeit τ als reaktionstechnische Kenngröße verwendet. Diese bezieht sich auf das freie Volumen der Pulverschüttung $V_{Kat, frei}$ zwischen den Feststoffpartikeln (Porosität ε) und berechnet sich wie folgt:

$$\tau = \frac{V_{Kat, frei}}{\dot{V}_0} = \frac{m_{Kat}}{\rho_{Schütt} \cdot \dot{V}_0} \cdot \varepsilon \quad \text{Gleichung 4-19}$$

Die Porosität ε berechnet sich aus dem Reinvolumen des Pulvers ohne Hohlräume und Porenvolumina V_{Fest} und dem Hohlraumvolumen der Schüttung V_{Gas} nach folgender Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{V_{Gas}}{V_{Gas} + V_{Fest}} \quad \text{Gleichung 4-20}$$

Die Porosität ist als Freivolumenanteil in einer Katalysatorschüttung zu betrachten. Die Schüttdichte $\rho_{Schütt}$ ist der Quotient aus der Katalysatormasse m_{Fest} und den summierten Volumina des Feststoffs und dessen Hohlräumen. Hierbei wurde die Vereinfachung angenommen, dass die Dichte des Gases wesentlich kleiner als die Dichte des Feststoffs ist. Infolgedessen ist bei der Masse die Masse des Gases zu vernachlässigen.

$$\rho_{Schütt} = \frac{m_{Fest}}{V_{Frei} + V_{Fest}} \quad \text{mit } \rho_{Gas} \ll \rho_{Fest} \quad \text{Gleichung 4-21}$$

4.1.3 Thermodynamische Auswertung

Für die Auswertung der Zusammensetzung der CH_3OH -Synthese und der RWGS-Reaktion am thermodynamischen Gleichgewicht werden folgende Definitionen angewendet:

$$K_{MS} = \frac{p_{CH_3OH, eq} \cdot p_{H_2O, eq}}{p_{CO_2, eq} \cdot p_{H_2, eq}^3} p^{\circ 2} \quad \text{Gleichung 4-22}$$

$$K_{RWGS} = \frac{p_{CO,eq} \cdot p_{H_2O,eq}}{p_{CO_2,eq} \cdot p_{H_2,eq}} \quad \text{Gleichung 4-23}$$

Die thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzungen sind mit AspenPlus® simuliert worden. Hierzu wurde die Zustandsgleichung RKS-MHVII verwendet. Diese basiert auf der Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave, welche um die zweite Huron-Vidal-Mischungsregel erweitert wurde. Diese Simulationsmethode wird für nicht-polare und polare Komponenten in Kombination mit Leichtgasen als besonders geeignet betrachtet. Der Fehler auf den Druck bezogen beläuft sich auf 4 % und auf den Stoffmengenanteil bezogen auf 2 % bis zu ca. 150 bar.^[Asp-8] Rohr et al. hat bereits diese Methode zur Evaluierung der Methanol-Synthese bis 950 bar verwendet.^[Roh-2013, Ura-2013] Die Berechnung der experimentellen Reaktionsquotienten wird nachfolgend gezeigt:

$$Q_{MS} = \frac{p_{CH_3OH,exp} \cdot p_{H_2O,exp}}{p_{CO_2,exp} \cdot p_{H_2,exp}^3} p^{\circ 2} \quad \text{Gleichung 4-24}$$

$$Q_{RWGS} = \frac{p_{CO,exp} \cdot p_{H_2O,exp}}{p_{CO_2,exp} \cdot p_{H_2,exp}} \quad \text{Gleichung 4-25}$$

mit $p_i = y_i \cdot p_{ges}$ gilt:

$$Q_{MS} = \frac{y_{CH_3OH,exp} \cdot y_{H_2O,exp}}{y_{CO_2,exp} \cdot y_{H_2,exp}^3} \cdot \frac{p^{\circ 2}}{p_{ges}^2} \quad \text{Gleichung 4-26}$$

$$Q_{RWGS} = \frac{y_{CO,exp} \cdot y_{H_2O,exp}}{y_{CO_2,exp} \cdot y_{H_2,exp}} \quad \text{Gleichung 4-27}$$

mit p_{ges} in MPa.

Zur besseren Übersicht, inwieweit die experimentellen Ergebnisse das thermodynamische Gleichgewicht erreicht haben, werden die β -Werte eingeführt, welche die Quotienten der experimentellen Reaktionsquotienten und theoretischen Konstanten sind.

$$\beta_{MS} = \frac{Q_{MS}}{K_{MS}}$$

$$\beta_{RWGS} = \frac{Q_{RWGS}}{K_{RWGS}} \quad \text{Gleichung 4-28}$$

4.1.4 Auswertung der Dichtemessungen

Für die Auswertung von Dichten von Substanzgemischen ist zuvor eine Justierung des Biegeschwingers mit mindestens zwei Substanzen ($\rho_{0,1}$ und $\rho_{0,2}$) erforderlich, deren Dichtewerte über und unter den erwarteten Dichtewerten ρ_{Mix} liegen sollten.

$$\rho_{0,1} < \rho_{Mix} < \rho_{0,2} \quad \text{Gleichung 4-29}$$

Für die Kalibrierung wurde die Methode der Einzelpunktmessung angewandt. Der Gültigkeitsbereich dieser Methode liegt nur an den Messpunkten für die jeweilige Temperatur und Druck, an denen die Oszillationsperiode ($\tau_{0,1}$ und $\tau_{0,2}$) der Kalibriergase bestimmt wurde. Folgender Zusammenhang gilt zwischen der Dichte und Oszillationsperiode:

$$\rho_{0,i} = A \cdot \tau_{0,i}^2 - B \quad \text{Gleichung 4-30}$$

Die Parameter A und B sind geräte- und stoffspezifische Konstanten und werden über die Kalibrierung bestimmt:

$$A = \frac{\rho_{0,1} - \rho_{0,2}}{\tau_{0,1}^2 - \tau_{0,2}^2} \quad \text{Gleichung 4-31}$$

$$B = \frac{\tau_{0,2}^2 \cdot \rho_{0,1} - \tau_{0,1}^2 \cdot \rho_{0,2}}{\tau_{0,1}^2 - \tau_{0,2}^2} \quad \text{Gleichung 4-32}$$

Bei der Kalibrierung wurden für eine höhere Genauigkeit fünf Kalibriergase (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2) verwendet. Zur Bestimmung der Konstanten A und B wurden für eine Temperatur und einen Druck die Dichten der Reinsubstanzen gegen die quadrierte Periodendauer aufgetragen und linear angepasst. Der Parameter A entspricht der Steigung, der Parameter B dem Ordinatenabschnitt. Die **Abbildung 4-2** zeigt die Kalibriergeraden.

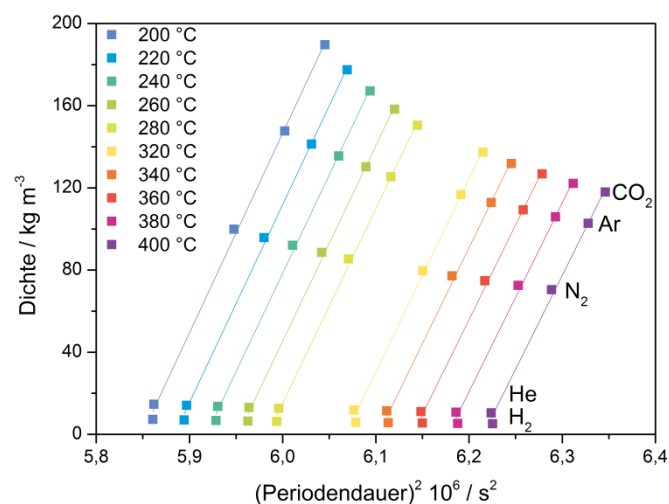


Abbildung 4-2: Auftragung der Dichten der Kalibriergase (H_2 , He, N_2 , Ar, CO_2) gegen die quadrierte Periodendauer τ_O^2 für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C und 150 bar.

Die Steigung (A) und der Ordinatenabschnitt (B) der linearen Anpassung wurden für 10 Temperaturen bestimmt und sind tabellarisch in der **Tabelle 4-2** zusammengefasst. Diese Parameter A und B bilden die Grundlage zur Berechnung der Mischungsdichten unter Verwendung von **Gleichung 4-30**.

Tabelle 4-2: Übersicht der Konstanten A und B für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar, errechnet aus den Gasen H_2 , He, N_2 , Ar und CO_2 .

Temperatur / °C	Parameter A / $10^{-4} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-2}$	Parameter B / kg m^{-3}	Korrelationskoeffizient / -
200	9,713	-5681,305	0,998
220	9,632	-5667,387	0,999
240	9,575	-5666,347	0,999
260	9,517	-5665,091	0,998
280	9,470	-5666,662	0,999
320	9,396	-5701,218	0,997
340	9,326	-5691,457	0,997
360	9,227	-5664,916	0,997
380	9,200	-5683,356	0,997
400	9,123	-5670,348	0,996

Bei einer genaueren Betrachtung der H_2 -Werte ist eine kontinuierlich auftretende Abweichung der Linearität zu erkennen. Eine Bestimmung der Parameter A und B ohne Berücksichtigung der H_2 -Werte führt zu besseren Korrelationskoeffizienten, im arithmetischen Mittel um 0,002.

Tabelle 4-3: Übersicht der Konstanten A^* und B^* für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar, errechnet aus den Gasen He, N_2 , Ar und CO_2 (ohne H_2 -Werte).

Temperatur / °C	Parameter A^* / $10^{-4} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-2}$	Parameter B^* / kg m^{-3}	Korrelationskoeffizient / -
200	9,490	-5547,070	0,999
220	9,449	-5556,671	1,000
240	9,371	-5543,029	1,000
260	9,286	-5523,917	0,999
280	9,260	-5538,135	0,999
320	9,078	-5504,513	1,000
340	8,999	-5487,519	0,999
360	8,904	-5462,684	0,999
380	8,858	-5467,947	0,999
400	8,786	-5457,086	0,999

Im Folgenden werden die Parameter A^* und B^* zur Berechnung der Dichten von H_2 - CO_2 -Gemischen verwendet.

Zur Berechnung der Exzess-Dichte ρ^E der Mischungen wird die ideale Mischungsichte von der realen Mischungsichte, diese entspricht den gemessenen Werten, subtrahiert. Für die Berechnung der idealen Mischdichte werden die Dichten der Reinkomponenten verwendet und dem Masseanteil entsprechend summiert. Die Dichten der Reinkomponenten wurden der NIST-Datenbank entnommen^[NIST]:

$$\rho_{Mix}^E = \rho_{Mix,real} - \rho_{Mix,ideal} \quad \text{Gleichung 4-33}$$

Zur Berechnung der molaren Exzess-Volumina V_m^E besteht folgender Zusammenhang zwischen Exzess-Dichte und -Volumen für ein binäres Gemisch^[Ros-2008]:

$$V_{m,Mix}^E = \frac{x_{CO_2} \cdot M_{CO_2} + (1 - x_{CO_2}) \cdot M_{H_2}}{\rho_{Mix,real}} - \frac{x_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} - \frac{(1 - x_{CO_2}) \cdot M_{H_2}}{\rho_{H_2}} \quad \text{Gleichung 4-34}$$

Ein analytischer Ausdruck für das molare Exzess-Volumen kann durch das Anpassen der experimentellen Daten an einen *Redlich-Kister*-Ausdruck erreicht werden. Die allgemeine Form des *Redlich-Kister*-Ausdruck für ein binäres System (hier: CO₂-H₂) lautet:

$$V_{m,Mix}^E = x_{CO_2}(1 - x_{CO_2}) \sum_{i=0}^{i=N} A_i(2x_{CO_2} - 1)^i \quad \text{Gleichung 4-35}$$

N wird so gewählt bis die Anpassung die Ergebnisse bestmöglich wiedergibt. Für $N = 4$ gilt:

$$V_{Mix}^E = x_{CO_2}(1 - x_{CO_2})[A_0 + A_1(2x_{CO_2} - 1) + A_2(2x_{CO_2} - 1)^2 + A_3(2x_{CO_2} - 1)^3 + A_4(2x_{CO_2} - 1)^4] \quad \text{Gleichung 4-36}$$

A_i sind Konstanten. Die Anpassung und die Berechnung der Konstanten A_i erfolgt über den Solver in Excel.

4.1.5 Auswertung der IR-Analytik der kontinuierlich betriebenen Reaktoren

Die IR-Analytik im Rahmen der kontinuierlich betriebenen Reaktoren wird ausschließlich qualitativ angewendet und ermöglicht einen Überblick der gasförmigen Produkte der CO₂-Hydrierung.

In folgender Abbildung (**Abbildung 4-3**) sind die IR-Spektren für verschiedene Temperaturen abgebildet. Hier wird der Trend aller Messreihen wiedergegeben. Mit steigender Temperatur sinkt erwartungsgemäß das Verhältnis an CH₃OH zu CO.

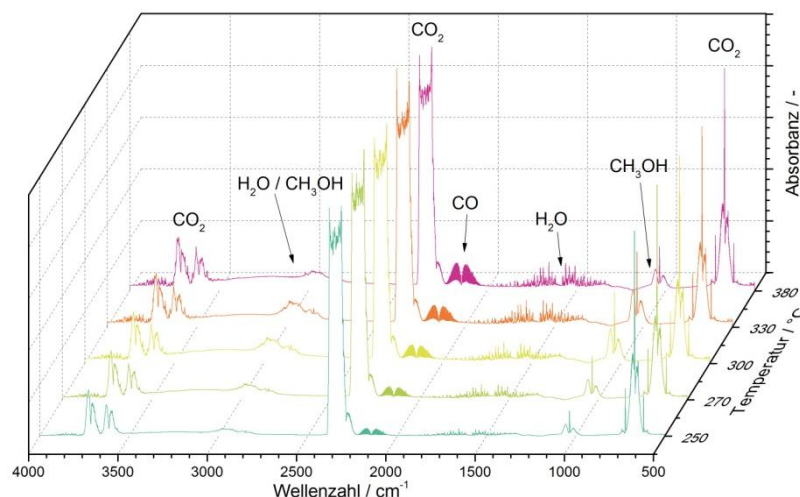


Abbildung 4-3: IR-Spektren einer Temperaturvariation von 250 bis 380 °C (Verweilzeit 54 s, $p = 150$ bar, $H_2:CO_2 = 3:1$, CSTR).

4.1.6 Auswertung der HPLC-Analyse der flüssigen Proben

Die Analyse der flüssigen Kondensate wird mittels HPLC durchgeführt. **Abbildung 4-4** zeigt ein typisches Chromatogramm der HPLC-Analyse. Der Peak bei einer Retentionszeit von 23,62 min entspricht CH_3OH und bei 17,82 min Ameisensäure $HCOOH$, welche in einigen Proben detektiert wurde. Eine Kalibriergerade zur Auswertung wird über das Flächenintegral angefertigt. Die $HCOOH$ -Konzentration liegt maximal bei 20 ppm und wurde für eine weitere Auswertung vernachlässigt. So bestehen die Kondensate ausschließlich aus H_2O und CH_3OH . Die zwei positiven Peaks bei 4,8 und 14,8 min sowie der negative Peak bei 7 min sind Artefakte des HPLC-Systems und sind nicht an Komponenten geknüpft.

Um die Gültigkeit der **Gleichung 4-9** zu verifizieren, wurde die Wasserkonzentration mithilfe von Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die über Karl-Fischer-Titration gewonnenen Ergebnisse zeigen im arithmetischen Mittel 4 % ($g\ g^{-1}$) höhere CH_3OH -Gehalte und bestätigen damit die HPLC-Ergebnisse im Rahmen der Genauigkeit.

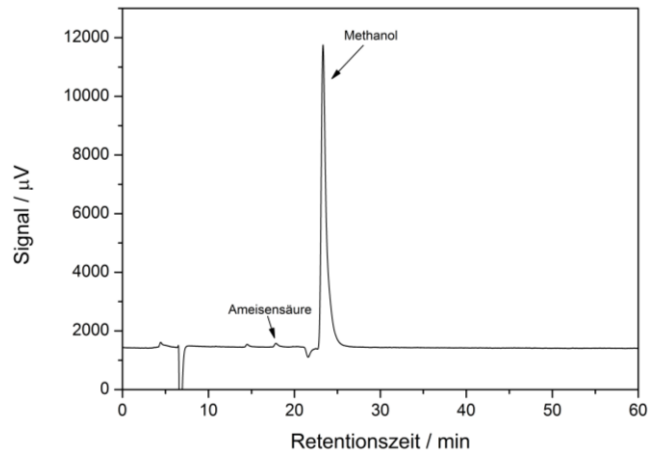
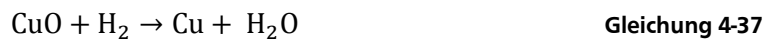


Abbildung 4-4: HPLC-Chromatogramm einer kondensierten Flüssigkeitsprobe.

4.1.7 Auswertung der TG-H₂ zur Bestimmung des Reduktionsgrads

Die Bestimmung des Reduktionsgrads dient zur Bestimmung, wieviel CuO sich während des aktivierenden Reduktionprozesses zu Cu⁰ umsetzt. Zu Beginn des Experiments liegt das Cu im Katalysator ausschließlich als CuO vor. Die Grundlage der Auswertung ist die stattfindende chemische Reaktion: Die Reduktion des Kupfer(II)oxids CuO zu elementarem Kupfer Cu.



Der detektierte Massenverlust Δm entspricht dem Sauerstoffabbau m_O aus dem CuO. Dementsprechend ist die Stoffmenge an Sauerstoff der Stoffmenge an reduziertem Cu gleichzusetzen:

$$n_O = n_{Cu} \quad \text{Gleichung 4-38}$$

Es gilt weiter:

$$n_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{\Delta m}{M_O}$$

$$m_{Cu} = \frac{\Delta m \cdot M_{Cu}}{M_O} \quad \text{Gleichung 4-39}$$

Zur Bestimmung des Reduktionsgrades r wird die Cu-Menge im Katalysator über die molare Zusammensetzung herangezogen. Der Reduktionsgrad ist wie folgt definiert:

$$r = \frac{m_{Cu}}{m_{Cu,max}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 4-40}$$

Als Referenzmessung und Qualitätsbestimmung dient reines Cu(II)O, welches stöchiometrisch bedingt aus 80 % (g g⁻¹) Cu und 20 % (g g⁻¹) O besteht. Der Massenverlust dieser Reduktion beträgt 19,9 % (g g⁻¹) und liegt um 0,1 % (g g⁻¹) niedriger als der Erwartungswert. Dies bestätigt, dass das vorliegende CuO unter den oben beschriebenen Reduktionsbedingungen vollständig zu Cu⁰ reduziert werden kann und die Ergebnisse der TG-H₂ zuverlässige Rückschlüsse zum Reduktionsgrad zulassen. Die Versuchsdurchführung der TG-H₂ mit ZnO und Al₂O₃ zeigt keine Reduktion dieser Oxide unter den genannten Reduktionsbedingungen.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Abschnitt der Ergebnisse sind die Resultate der Auswertungen und deren Interpretationen dargelegt und jeweils am Ende eines Abschnitts kurz zusammengefasst. Die Ergebnisse lassen sich in drei Abschnitte unterteilen. In einem ersten Teil werden die Ergebnisse aus den Versuchen diskutiert, um eine Präparationsmethode des Katalysators für die eigentliche reaktionstechnische Untersuchung zu definieren. Bei diesen Vorversuchen hat sich ein Problem der CO₂-Förderung offenbart, welches durch eine bauliche Änderung der Versuchsanlage behoben werden konnte. In einem zweiten Teil werden reaktionstechnische Aspekte der CO₂-Hydrierung beleuchtet. Hierzu gehören eine thermodynamische Untersuchung des Reaktionsnetzes und das Selektivitätsverhalten des Katalysatorsystems. Auf Basis dieser Ergebnisse wird ein Verfahrensfliessbild abgeleitet. In einem dritten Abschnitt werden die Dichten von H₂ und CO₂ sowie das Phasenverhalten des Reaktionsgemischs untersucht und deren Auswirkungen auf die Reaktion diskutiert.

4.2.1 Vorversuche

Für Diskussionen der Vorversuche werden die Batch-Versuche und ersten kontinuierlichen CSTR-Versuche ausgewertet. Ziel ist es eine stabile Präparationsmethode für einen oxidischen Cu-Zn-Al-Katalysator mit reproduzierbaren Ergebnissen zu finden. Die ersten CSTR-Messungen sind nicht quantitativ zu betrachten (s. **Abschnitt 4.2.2**), können aber untereinander verglichen werden. Die Bezugsgröße der Vergleiche sind die Umsätze und Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen.

4.2.1.1 Batch-Reaktor

Zu Beginn wurden Vorversuche im Batch-Reaktor durchgeführt, um verschiedene Katalysatorsysteme hinsichtlich der Eignung zur CO₂-Reduktion zu evaluieren. Das Ziel ist es ein Katalysatorsystem für eine reaktionstechnische Untersuchung der CO₂-Hydrierung zu

CH₃OH zu finden. Hierzu wurde eine Vielzahl an typischen hydrierenden Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägern verwendet. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-4** zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Stoffmengen in der Gas- und Flüssigphase sowie die Gesamtstoffmenge an CH₃OH und die daraus errechnete Ausbeute A_{CH_3OH} ($t_{Reaktion} = 2$ h, $p = 170$ bar, $T_{Red} = 250$ °C, $m_{Kat} = 1,0$ g H₂:CO₂ = 3,3:1).

Katalysator, Alterungszeit	$T_{Reaktion}$ / °C	$n_{CH_3OH, Gas}$ / mmol	$n_{CH_3OH, flüssig}$ / mmol	$n_{CH_3OH, gesamt}$ / mmol	A_{CH_3OH} / %
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 30 h	250	8,6	3,0	11,6	31
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 36 h	250	10,0	5,0	15,0	40
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 42 h	250	13,3	7,1	20,5	49
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 42 h	300	8,0	3,0	11,0	33
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 72 h	250	10,6	7,8	18,3	55
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , 42 h	250	10,3	5,4	15,7	47
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 2 h	250	9,7	4,6	14,2	38
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 2 h	300	11,1	0,7	11,9	36
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 2 h	200	5,8	5,0	10,8	32
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 24 h	250	8,6	5,3	13,8	42
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 42 h	250	7,4	7,8	15,2	46
Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ , 72 h	250	8,8	7,1	16,0	48
Cu/ZnO/ZrO ₂	250	7,4	3,0	10,5	28
Cu/ZnO/ZrO ₂	250	7,3	6,1	13,4	36
Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃	250	9,0	3,3	12,4	33
Cu/ZnO/TiO ₂	250	8,1	1,4	9,5	29
Cu/ZnO/La ₂ O ₃	250	9,0	3,9	12,9	39
Cu/CeO ₂	250	3,5	0,3	3,8	12
CuO/MnO/Al ₂ O ₃	250	8,9	1,5	10,5	25
CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	250	7,1	1,0	8,1	20
Co/CoO/CaO	250	3,3	-	3,3	8
Ni(Ni+NiO)/SiO ₂ mit Zr	250	2,5	-	2,5	6
Pd/ZrO ₂	250	4,7	-	4,7	13
Pt/Pd/Al ₂ O ₃	250	2,9	0,4	3,3	8

Unter den genannten Reaktionsbedingungen ergaben sich an Cu/ZnO-Systemen die höchsten Ausbeuten an CH₃OH von bis zu 55 %. Andere Hydrierkatalysatoren auf Basis von Co, Ni, Pd, Pt erreichen nur CH₃OH-Ausbeuten von bis zu 13 % (Pd/ZrO₂). CuO mit unterschiedlichen Zusätzen und Trägern aus den Elementen Ba, Cr und Mn zeigen Ausbeuten von bis zu 25 %. Eine weitere Steigerung der Ausbeute ist bei den Systemen Cu/ZnO auf verschiedenen Trägern, Oxide der Elemente Cr, La, Ti und Zr zu verzeichnen. Hier werden Ausbeuten von 39 % erreicht. Die Zugabe von ZrO₂ zum Standard-Katalysator für die CH₃OH-Synthese verringert die Ausbeute, womit sich die Katalysatoren in der Gruppe der Cu/ZnO/Al₂O₃-Systeme als die aktivsten erweisen (s. **Abbildung 4-5**). Hier sei angemerkt, dass für die

Berechnung der Ausbeuten, die Annahme getroffen wurde, dass CH_3OH das einzige Produkt der Hydrierung ist. Als Nebenprodukt wurde CO und HCOOH detektiert. Dies hat zur Folge, dass die tatsächlichen Ausbeuten um ca. 5 % geringer sind. Die Ergebnisse sind daher nur qualitativ zu betrachten und untereinander zu vergleichen. Die gestrichelte Linie in **Abbildung 4-5** ist die theoretisch berechnete, thermodynamische Gleichgewichtsausbeute an CH_3OH . Je ähnlicher das verwendete Katalysatorsystem dem Industriekatalysatorsystem ist, desto aktiver und näher kommt die experimentelle Ausbeute an den theoretischen Gleichgewichtswert von 56 %. Das $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ -System erreicht nach 2 h Reaktionszeit mit 55 % fast die Gleichgewichtsausbeute. Die Berechnung der theoretischen Gleichgewichtszusammensetzung erfolgte unter Einbezug der Zustandsgleichung nach *Redlich-Kwong-Soave* mit der Mischungsregel zweiter Ordnung nach *Huron-Vidal* RKS-MHVII in AspenPlus®.

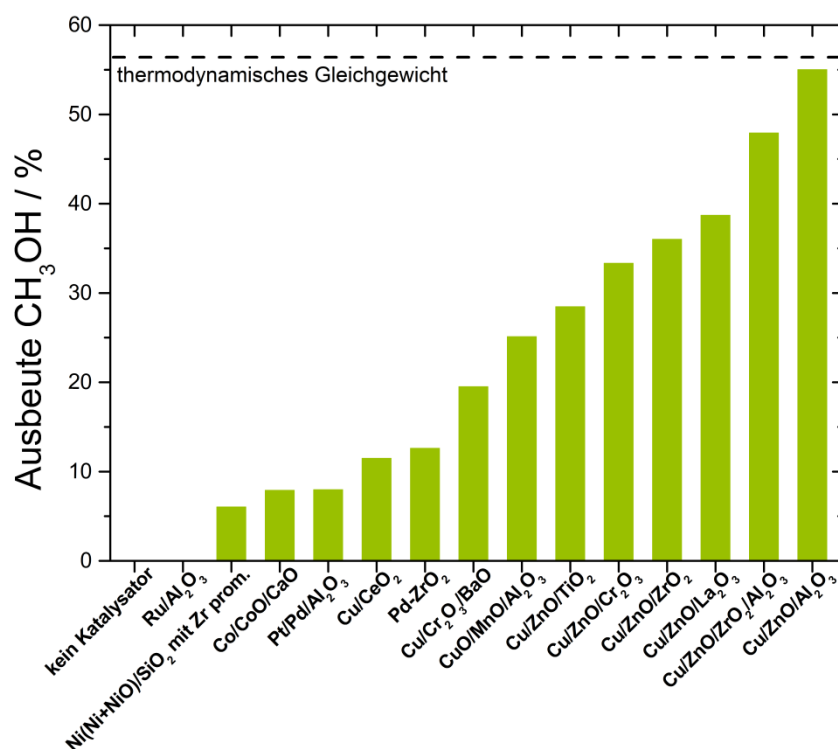


Abbildung 4-5: Balkendiagramm zur Darstellung der Ausbeute an CH_3OH aus den Batch-Versuchen für die untersuchten Hydrierkatalysatoren. Die gestrichelte Linie ist das berechnete thermodynamische Gleichgewicht. ($p = 170 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $t_{\text{Reaktion}} = 2 \text{ h}$, $m_{\text{Kat}} = 1,0 \text{ g}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3,3:1$).

Zur weiteren Differenzierung wurde bei den beiden Systemen ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) die Alterungszeit variiert. Die Alterungszeit ist die Zeit zwischen Beendigung der Fällung des Präkursors und der anschließenden Filtration. In dieser Zeit wird die Suspension gerührt und bei einer bestimmten Temperatur gehalten. Sie hat einen wesentlichen Einfluss auf die spätere Aktivität des Katalysators. Die molaren Verhältnisse für

Cu/ZnO/Al₂O₃ betragen 60/30/10, für Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ 65/24/10/1. In **Abbildung 4-6 links** sind für beide Katalysatoren die CH₃OH-Ausbeuten gegen die Alterungszeit aufgetragen. Die Abhängigkeit von der Alterungszeit ist bei Cu/ZnO/Al₂O₃ stärker ausgeprägt, dennoch laufen beide Kurven bei 72 h in eine Sättigung. Bei Alterungszeiten < 40 h zeigte der mit ZrO₂ dotierte Katalysator größere Ausbeuten als das Cu/ZnO/Al₂O₃-System. Unter Verwendung von Cu/ZnO/Al₂O₃ sind die höchsten Ausbeuten von 55 % bei 72 h Alterungszeit gemessen worden. Dieses Cu/ZnO/Al₂O₃-System wurde auch für die eingehende reaktionstechnische Untersuchung im kontinuierlich betriebenen Reaktor ausgewählt.

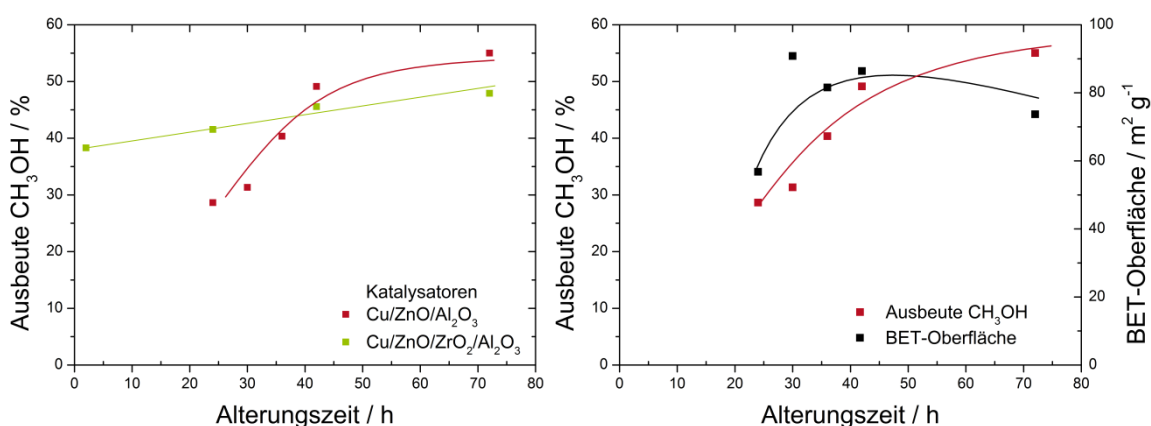


Abbildung 4-6: Links: CH₃OH-Ausbeute aus den Batch-Versuchen für die Katalysatorsysteme (Cu/ZnO/Al₂O₃ und Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃) in Auftragung gegen die Alterungszeit, rechts: CH₃OH-Ausbeute aus den Batch-Versuchen für das Katalysatorsystem Cu/ZnO/Al₂O₃ und die BET-Oberfläche in Auftragung gegen die Alterungszeit ($p = 170$ bar, $T = 250$ °C, $t_{\text{Reaktion}} = 2$ h, $m_{\text{Kat}} = 0,5$ g, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3,3:1$, Linien = optische Führungslinien OFL).

Die BET-Oberfläche des Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatorsystems zeigt keine eindeutige Korrelation zur Alterungszeit. Im Mittel betragen die BET-Oberflächen 70 bis 90 m² g⁻¹ (s. **Abbildung 4-6 rechts**).

4.2.1.2 Vorversuche im CSTR

Zur Untersuchung der Sensitivität der Präparationsparameter (Katalysatorzusammensetzung, Alterungszeit und -temperatur, Fällungskation) auf die Katalysatoraktivität des undotierten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysators sind Versuche im kontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt worden. Aus den in **Abschnitt 4.2.2** genannten Gründen sind die im Folgenden diskutierten Ergebnisse nur als Trends anzusehen, da sich der ursprüngliche Versuchsaufbau als ungeeignet herausstellte.

Variation der molaren Zusammensetzung

Die selbst hergestellten Katalysatoren unterscheiden sich vom industriell angewandten Katalysator unter anderem in der Zusammensetzung. In einem Versuch mit einem selbst hergestellten Katalysator, dessen Zusammensetzung dem Industriekatalysator entspricht, wurden die charakteristischen Größen bestimmt. Die Zusammensetzung wurde in Anlehnung an den CH₃OH-Katalysator S-3-85 (41 % Cu, 53 % Zn, 6 % Al, % (mol mol⁻¹)) der BASF SE gewählt. Die Präparation erfolgte wie in **Abschnitt 3.2.1** beschrieben. In **Abbildung 4-7** ist die CH₃OH-Ausbeute und der CO₂-Umsatz als Funktion der Temperatur für zwei Verweilzeiten aufgetragen.

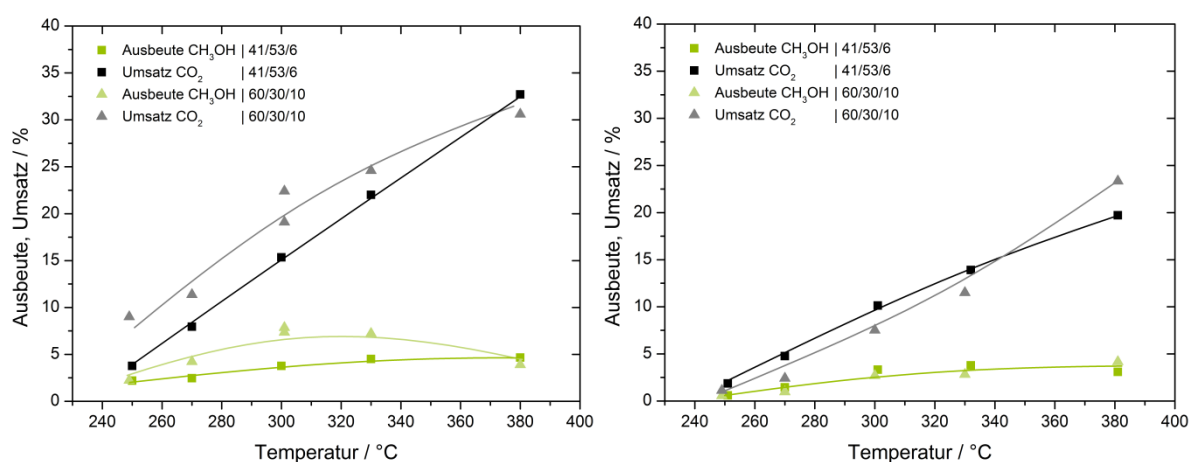


Abbildung 4-7: Vergleich von zwei in der Metallzusammensetzung (% (mol mol⁻¹)) unterschiedlicher Katalysatoren, CH₃OH-Ausbeute und CO₂-Umsatz gegen die Temperatur bei einer Verweilzeit von 170 s (links) und 56 s (rechts) ($p = 150$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,5$ g, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CSTR, OFL).

Im untersuchten Temperaturbereich zeigen die Umsätze und Selektivitäten bei beiden Katalysatoren und beiden Verweilzeiten ähnliche Verläufe, lediglich bei 170 s Verweilzeit liegt der Umsatz vom Katalysator 60/30/10 etwas über dem Katalysator 41/53/6. Aus den REM-Aufnahmen lassen sich keine morphologischen Unterschiede ableiten.

Inhibierung der Aktivität der Fällungsmittelkationen

Der Einfluss des Fällungsreagenzes auf die Aktivität des Katalysators wurde über die Variation der Kationen der Fällungsmittel (Carbonat-Salz) untersucht. Es wurden Na⁺, K⁺, und NH₄⁺ als Kationen gewählt. Die Präparation erfolgt über die in **Abschnitt 3.2.1** beschriebene Synthese. Während der Präparation der Katalysatoren konnten bereits Unterschiede verzeichnet werden. Unter Verwendung der Alkalicarbonate (Na⁺, K⁺) verblassten die

überstehenden Lösungen der Dispersionen zunehmend während der Alterung von hellblau-grün nach farblos. Der hellblaue Farbton entsteht durch die Bildung des Hexaaquakupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ von nicht gefällten Cu-Ionen. Bei der Fällung mittels $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ verfärbte sich die überstehende hellblaue Lösung nach tiefblau. Die tiefblaue Färbung liegt in der Bildung des Tetraamminkupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ begründet. Die Cu-Quellen sind Cu-Ionen aus dem Hexaaquakupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und aus bereits gefällten Kupferhydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu-Zn-Mischhydroxiden sowie Mischcarbonaten. Durch die Komplexbildung des Kupfers wurde die Fällung inhibiert, folglich sollte der Kupfergehalt im Katalysator geringer sein. Die Zusammensetzung entspricht gemäß der ICP-Analyse 35 % Cu, 52 % Zn, 12 % Al (alle % (mol mol^{-1})). Dennoch birgt die Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ den Vorteil der Abwesenheit von Alkaliionen und deren störender Einfluss auf die Aktivität.^[Sai-1998] In **Abbildung 4-8** ist am Verlauf der CO_2 -Umsätze und der CH_3OH -Ausbeuten gegen die Temperaturen für alle Katalysatoren kein Einfluss der Alkali-Ionen auf die Katalyse zu erkennen.

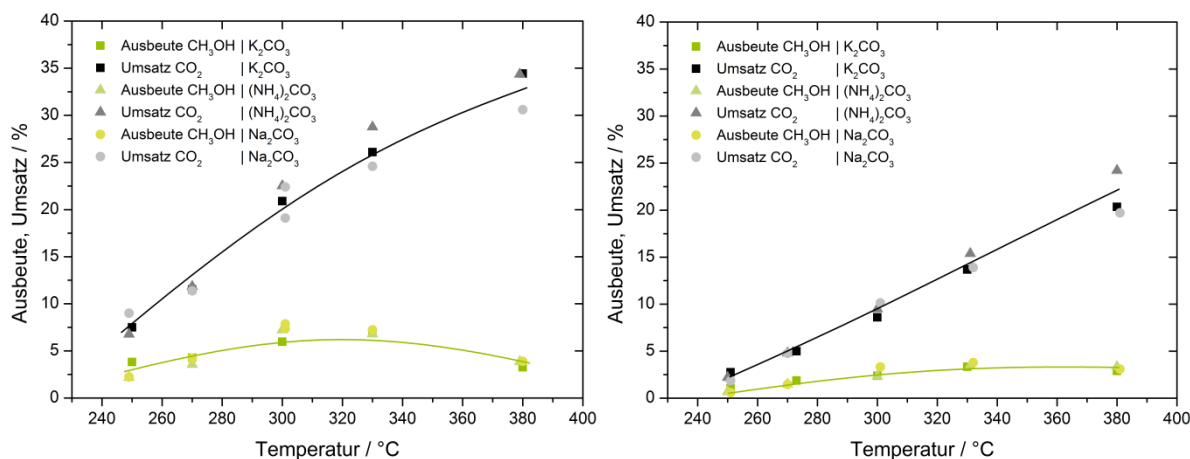


Abbildung 4-8: Vergleich der mit unterschiedlichen Fällungsmitteln präzipitierten Katalysatoren, CH_3OH -Ausbeute und CO_2 -Umsatz gegen die Temperatur bei einer Verweilzeit von 170 s (**links**) und 56 s (**rechts**) ($p = 150 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CSTR, OFL).

In **Tabelle 4-5** sind die BET-Oberflächen und die Reduktionsgrade der einzelnen Katalysatoren aufgelistet. Die Reihenfolge der BET-Oberflächen erschließt sich zu:

$$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+.$$

Die Reduktion erfolgt bei allen Katalysatoren vollständig. Die geringere BET-Oberfläche und der geringere Kupfergehalt im NH_4^+ -Katalysator ließen einen weniger aktiven Katalysator erwarten, jedoch zeigt dieser eine vergleichbare Performance wie die beiden anderen

untersuchten Katalysatoren. Die Abwesenheit der Alkalikationen kann also die Katalysatoraktivität positiv beeinflussen, indem die Aktivzentren für die CH_3OH -Synthese nicht blockiert werden.

Tabelle 4-5: Übersicht der BET-Oberflächen und der Reduktionsgrade der mit Na_2CO_3 , K_2CO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällten Katalysatoren.

Katalysator	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Reduktion
Na^+ -Katalysator	83	vollständig
K^+ -Katalysator	62	vollständig
NH_4^+ -Katalysator	59	vollständig

Aus den REM-Bildern (s. **Abbildung 4-9**) gehen keine strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren hervor. Beide zeigen eine aufgequollene bis blumenkohlartig gewachsene Struktur auf. Die nanopartikulären Agglomerate kommen auf Größen von ungefähr 100 nm und die Subpartikel sind von 5 bis 50 nm verteilt.

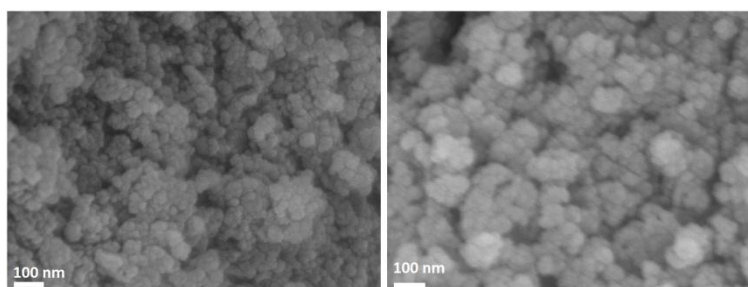


Abbildung 4-9: REM-Bilder des Na^+ -Katalysators (Referenz-Katalysator) (links) und des K^+ -Katalysators (rechts).

Verringerung der Alterungszeit und Erhöhung des pH-Wertes der Fällung

Zur weiteren Untersuchung der Sensitivität der Katalysatorpräparationsparameter wurden in zwei weiteren Präparationsreihen zum einen die Alterungszeit, -temperatur variiert und zum anderen der pH-Wert erhöht. Die Alterungszeit wurde hierbei von 72 auf 2 h verringert, während die Alterungstemperatur von 25 auf 65 °C erhöht wurde. Während des Zutropfens der Na_2CO_3 -Lösung wurde der pH-Wert auf 8,8 erhöht. In **Abbildung 4-10** sind für beide Katalysatoren die CO_2 -Umsätze und die CH_3OH -Ausbeute im Vergleich zum Referenzkatalysator aufgetragen. In beiden Vergleichen sind keine Einflüsse des pH-Werts oder der Alterungszeit erkennbar. Die Ausbeute- und Umsatzverläufe sind nahezu deckungsgleich und bestätigen die vorigen Ergebnisse (s. **Abbildung 4-8**).

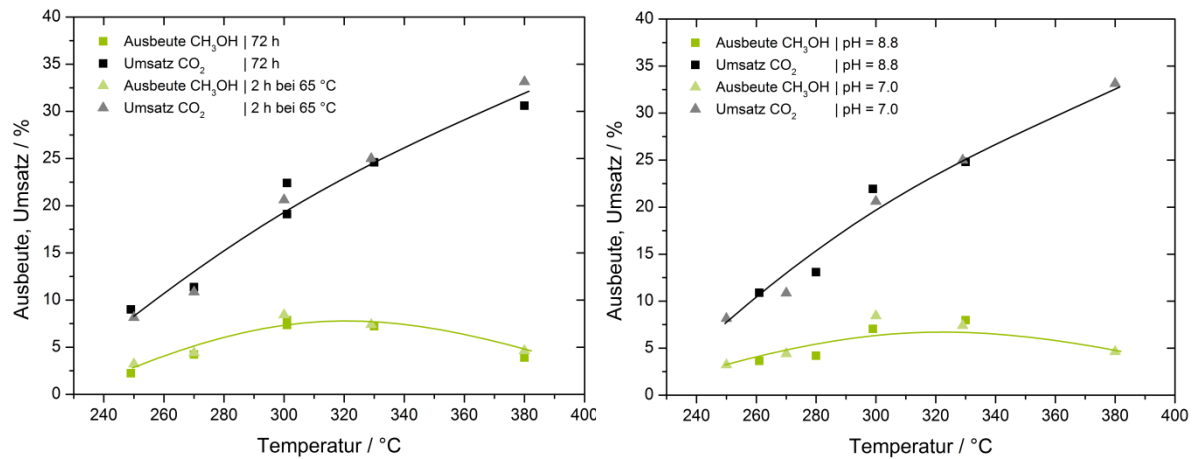


Abbildung 4-10: Auftragung des CO₂-Umsatzes und der CH₃OH-Ausbeute für jeweils den Referenz-Katalysator und einem unterschiedlich präparierten Katalysator, **links:** Alterungszeit von 72 h auf 2 h reduziert, Alterungstemperatur von 25 °C auf 65 °C erhöht, **rechts:** Alterungszeit von 72 h auf 2 h reduziert, Alterungstemperatur von 25 °C auf 65 °C erhöht, pH-Wert der Fällung von 7 auf 8,8 erhöht ($p = 150$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,5$ g, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, Verweilzeit 170 s, CSTR, OFL).

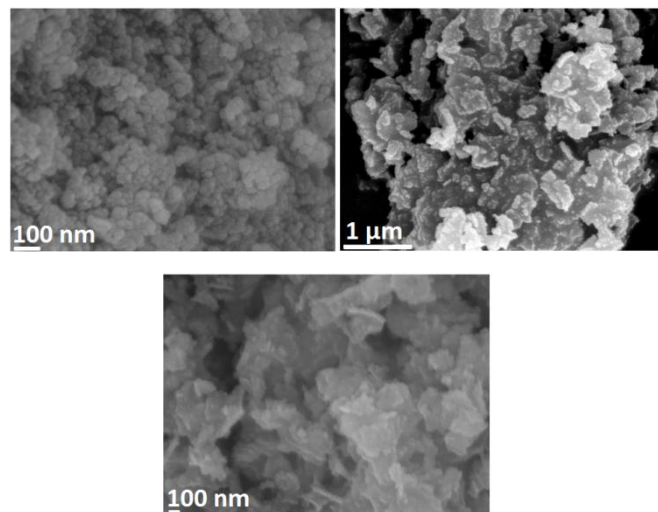


Abbildung 4-11: REM-Aufnahmen von drei unterschiedlich präparierten CH₃OH-Katalysatoren, **links:** Referenz-Katalysator 72 h bei 25 °C gealtert, pH-Wert 7,0; **rechts:** Katalysator 2 h bei 65 °C gealtert, pH-Wert 8,8; **unten:** Katalysator 2 h bei 65 °C gealtert, pH-Wert 7,0.

Die konstanten Umsätze und Ausbeuten zeigen trotz der unterschiedlichen Partikelstruktur, dass die makroskopische Struktur oder die Nanopartikularität der Oberfläche nicht in Korrelation zur Aktivität des Katalysators bei den genannten Reaktionsbedingungen steht.

Fazit

Die Präparationsmethode des CH_3OH -Katalysators, beschrieben in **Abschnitt 3.2.1**, stellt sich als äußerst robust und widerstandsfähig gegenüber Präparationsparameterwechseln heraus. Es wurden pH-Wert der Fällung, Alterungszeit, Alterungstemperatur und das Fällungsmittel variiert. Hierbei zeigte sich die Aktivität der Katalysatoren als konstant und generierte gleichbleibende Umsätze und Ausbeuten. Aus diesen Gründen erfolgte die detailliertere Untersuchung des Reaktionssystems an einem Katalysator nach der Katalysatorpräparationsmethode, wie sie in **Abschnitt 3.2.1** beschrieben ist. Nach Abschluss der Studie zu möglichen Einflussfaktoren auf die Katalysatoraktivität wird im nächsten Kapitel eingehender auf den fehlerhaften Versuchsaufbau eingegangen. Es wird zu Beginn erörtert, woran erkannt wurde, dass die Ergebnisse nicht konsistent sind und welche Maßnahmen im Anschluss ergriffen wurden.

4.2.2 Probleme der Förderung des CO_2 -Feeds

Bei der Untersuchung der Sensitivität der Präparationsparameter (Katalysatorzusammensetzung, Alterungszeit und -temperatur, Fällungskation) auf die Katalysatoraktivität des undotierten $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators sind Versuche im kontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt worden. Neben einer Temperaturvariation wurde auch eine Variation der Verweilzeit durchgeführt. In **Abbildung 4-12** sind typische CO_2 -Umsätze und CO - und CH_3OH -Ausbeuten für Temperaturen zwischen 230 und 380 °C für Verweilzeiten zwischen 27 und 232 s gezeigt. Der CO_2 -Umsatz und die CO - und CH_3OH -Ausbeuten nehmen mit zunehmender Verweilzeit zu. Die formale Zunahme des Umsatzes und der CO -Ausbeuten mit steigender Temperatur entsprechen auch nach der thermodynamischen und kinetischen Betrachtung den Erwartungen. Die CH_3OH -Ausbeute durchläuft ein Maximum bei 330 °C und sinkt anschließend wieder.

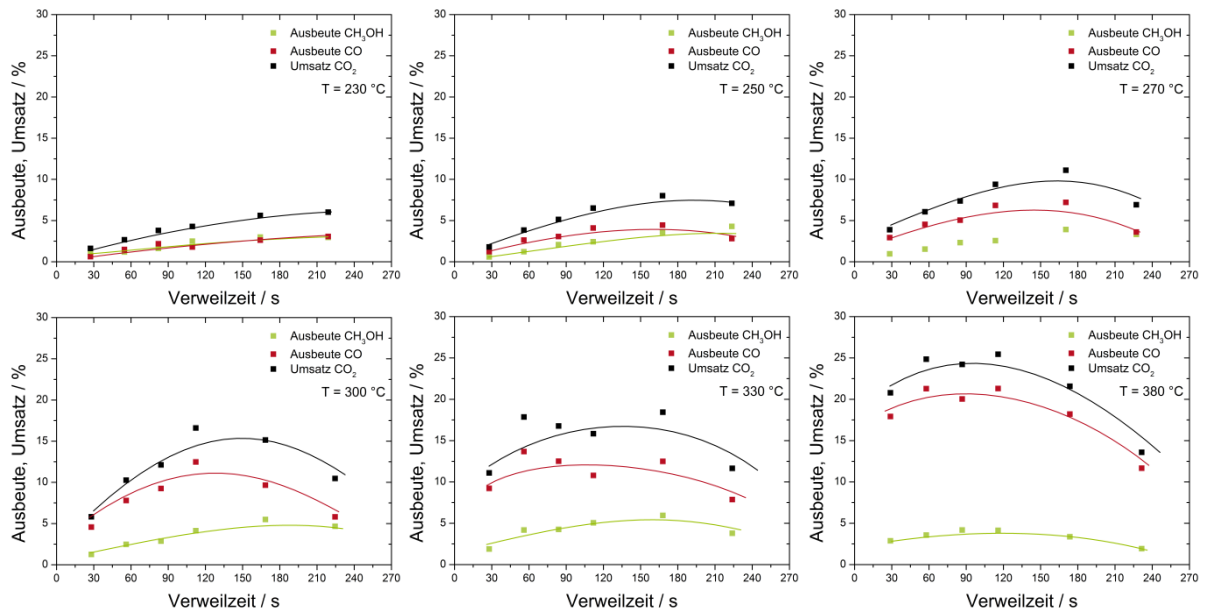


Abbildung 4-12: CO_2 -Umsätze und CH_3OH - und CO -Ausbeuten gegen die Verweilzeit für Temperaturen zwischen 230 und 380 °C ($p = 150 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 3:1$, CZA-Katalysator, CSTR, OFL).

Die Anomalie bei diesen Ergebnissen ist die Abnahme der Umsätze und Ausbeuten an CO ab einer Verweilzeit größer als 120 s. Eine gleichzeitige Abnahme der drei charakteristischen Größen ab einer Verweilzeit von 120 s kann nicht durch thermodynamische und kinetische Effekte erklärt werden. In erster Instanz wurde das Reaktorkonzept hinterfragt. Bei eingehender Betrachtung wurde postuliert, dass die beschriebene Anomalie auf eine Kurzschlussströmung bei kleiner werdenden Volumenströmen (siehe rote Pfeile in **Abbildung 4-13**) zurückzuführen sei. Das Phänomen ist bei 230 °C noch nicht ausgeprägt genug, um dies in dem Umsatz-Verlauf zu erkennen. Je höher die Temperatur steigt, desto ausgeprägter ist die Anomalie.

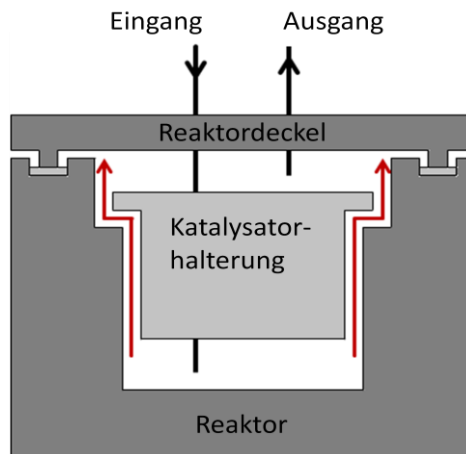


Abbildung 4-13: Schematischer Querschnitt des CST-Reaktors mit eingezeichneter, möglicher Kurzschlussströmung (rot).

Um eine ausgezeichnete Durchströmung der Katalysatorschicht gewährleisten zu können, wurde ein Rohrreaktor verwendet und die gleichen Versuche durchgeführt. Die Umsätze und Ausbeuten sind generell höher als die der CSTR-Versuche. Dies liegt im Wesentlichen im Reaktormodell begründet. Dennoch ist die zuvor beschriebene Anomalie fortwährend zu erkennen. Ab einem Volumenstrom, der einer Verweilzeit von 120 s im CSTR entspricht, fallen gleichzeitig der CO_2 -Umsatz und die CH_3OH -Ausbeuten und CO ab. Somit kann der Abfall der charakteristischen Größen nicht ausschließlich durch eine Kurzschlussströmung erklärt werden. Nach dieser Erkenntnis ist die Förderung der Edukte in den Fokus gerückt. Die Regulierung des H_2 -Stroms über den MFC wird als äußerst zuverlässig erachtet und wird daher nicht als mögliche Fehlerquelle angesehen. Nach gravimetrischen Bestimmungen der geförderten CO_2 -Ströme vor und nach der Pumpe mit und ohne H_2 zeigte sich, dass die Pumpe bei Abwesenheit von H_2 akkurat und gemäß den Spezifikationen des Herstellers das CO_2 fördert und verdichtet. In Anwesenheit von H_2 versagt diese zunehmend bei zu geringen CO_2 -Strömen (Förderleistung kleiner 3 % der Maximalleistung). Die Förderweise der Pumpe birgt eine mögliche Fehlerquelle aufgrund der Auslegung für die Förderung von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen. Die Rückschlagventile vor und nach dem Pumpenkopf sind ausschließlich für Flüssigkeiten ausgelegt und schließen bei zu gasähnlichen Fluiden nicht präzise genug aufgrund einer fehlenden Rückstellkraft durch eine Feder. Diese Undichtigkeit gekoppelt mit der hohen Diffusionsgeschwindigkeit von H_2 ermöglichte, dass H_2 entgegen des CO_2 -Stroms durch die Rückschlagventile hindurch bis in die CO_2 -Flasche gelangen konnte. Die hohe Konzentration an H_2 in CO_2 setzte die Dichte des Feeds so sehr herab, dass die herstellerseitig eingebauten Rückschlagventile versagten. Dieser Problematik wurde durch drei Maßnahmen erfolgreich entgegen gewirkt:

- Einbau von zwei H₂-tauglichen Rückschlagventilen nach der CO₂-Pumpe
- Verlängerung der Rohrstrecke zwischen dem T-Stück, an dem CO₂ und H₂ aufeinander treffen, und dem Pumpenausgang
- Verdopplung der Feedströme im Reaktor unter gleichzeitiger Verdopplung der Katalysatormasse

4.2.3 CH₃OH-Synthese aus CO₂ – eine reaktionstechnische Untersuchung

Nachdem die Präparationsmethode des Katalysators festgelegt wurde und der Versuchsaufbau optimiert wurde, schließt sich eine reaktionstechnische Untersuchung an. Diese beinhaltet eine eingehende Charakterisierung des Katalysators. Dem schließt sich eine thermodynamische Untersuchung des Reaktionsnetzes an. In diesem Teil wird einem Gleichgewichtsumsatz nachgegangen, welcher mit größeren Reaktoren und langsameren Verweilzeiten realisiert werden soll. Der Standard-Reaktor, bestehend aus einem ¼"-U-Rohr, wird mit den Gleichgewichtsumsätzen verglichen und bewertet im Hinblick, wie nahe die experimentellen Umsätze und Selektivitäten den thermodynamischen Werten kommen. Nach der thermodynamischen Betrachtung wird das Verhalten des Reaktionsnetzes von CO₂-H₂-Systemen in Bezug auf die Temperatur und der Verweilzeit untersucht und es werden mechanistische Aspekte diskutiert.

4.2.3.1 Charakterisierung und Aktivierung des CZA-Katalysators

Der verwendete Cu-Zn-Al-Katalysator wurde, wie in **Abschnitt 3.2.1** beschrieben, präpariert und befindet sich nach der Kalzinierung in der oxidischen Form CuO/ZnO/Al₂O₃. Zur Aktivierung des Katalysators für die CH₃OH-Synthese muss das CuO teils oder ganz zu elementarem Kupfer reduziert werden. Dieser Prozess erfolgt über die Reduktion in reiner H₂-Atmosphäre unter Prozessbedingungen (150 bar und 280 °C). Mittels der Temperaturüberwachung im Reaktor konnte bei 150 - 170 °C über eine starke Temperaturerhöhung eine exotherme Reaktion festgestellt werden und wird mit dem Reduktionsprozess des Kupfers in Verbindung gebracht. In der Literatur sind Reduktionstemperaturen von 150 - 250 °C bekannt, wobei diese oft in zwei Stufen eingeteilt werden. Diese Unterscheidung konnte hier nicht getroffen werden. Eine erste Reduktion bei niedrigeren Temperaturen wird auf die Reduzierung des dispers vorliegenden CuO zurückgeführt. Eine zweite Reduktion bei höheren Temperaturen wird durch das im Bulk vorliegende CuO ausgelöst. ^[Dow-1996, Dow-2000, Hou-2001] Der Katalysator wurde direkt im Reaktor aktiviert und vor dem Aktivierungsprozess charakterisiert.

Die Charakterisierung des CZA-Katalysators vor dem Aktivierungsprozess beinhaltet die Messung von X-ray-Diffraktogrammen, REM- und TEM-Aufnahmen, EDX-Screenings, BET-Oberflächen, Porendurchmessern und Reduzierungsgraden. Die Zusammensetzung der Metalle sind mittels ICP-Analysen bestimmt und verifiziert worden.

XRD

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde für die Identifikation der unterschiedlichen kristallinen Phasen im Katalysator benutzt. Das Diffraktogramm des CZA-Katalysators ist in **Abbildung 4-14** aufgeführt. Anhand des Reflex-Verhältnisses besteht ein CuO/ZnO-Verhältnis von 2,6:1 (mol mol^{-1}).^[Asb-1991, Kis-1989] Das gewünschte Verhältnis ist 2:1 (mol mol^{-1}). Neben diesen beiden Verbindungen ist eine weitere ternäre, spinellartige Phase identifiziert worden, welche CuAl_2O_4 ^[Mey-1981] oder ZnAl_2O_4 ^[War-1994] entsprechen. Die Reflexe können aufgrund der Nanokristallinität nicht exakt zugeordnet werden. Die Bildung einer Spinell-Sepzies bei einem Cu-enthaltenden Katalysator für die CH_3OH -Synthese wurde bereits in der Literatur berichtet.^[Hua-2014, Cun-2012]

Al_2O_3 wurde nicht detektiert. *Xing et al.* benutzt eine ähnliche Methode zur Synthese von einem amorphen AlOOH -Präkursormaterial und zeigte, dass sich bei Temperaturen kleiner $500\text{ }^\circ\text{C}$ keine Kristallbildung auftritt.^[Xin-2007] Beide Proben zeigen amorphe Anteile im Katalysatormaterial.

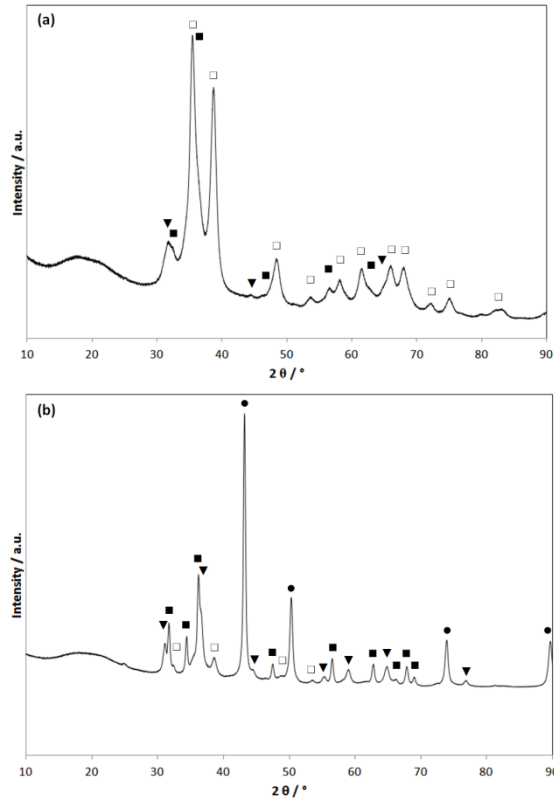


Abbildung 4-14: Röntgenpulverdiffraktogramme des CZA-Katalysators nach der Kalzinierung (a), nach dem katalytischen Performance-Test (b) und die simulierten Reflexe von ZnO (■), CuO (□), Cu (●) und MAI₂O₄ (▼).

REM-Aufnahmen und EDX-Screening

In **Abbildung 4-15** sind H-REM-Aufnahmen gezeigt. Anhand der Übersichtsaufnahme (**oben links**, 500-fache Vergrößerung) liegt eine heterogene Partikelgrößenverteilung vor. Bei einer weiteren Vergrößerung können Agglomerate erkannt werden, die sich aus kleineren Partikeln zusammensetzen. In den beiden unteren Bildern sind diese besser zu erkennen. Eine manuelle Größenabschätzung der Agglomerate anhand von 50 Partikeln ergibt einen mittleren Partikeldurchmesser von $25 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$. Die einzelnen Subpartikel sind oft um die Hälfte kleiner.

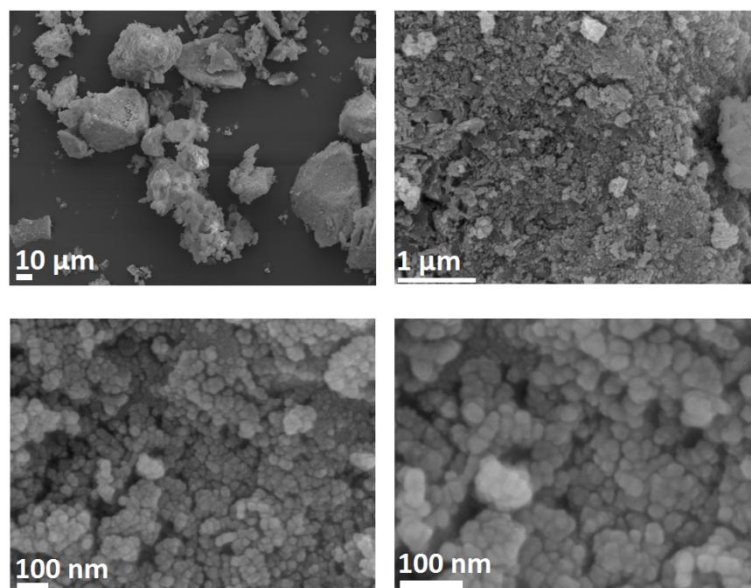


Abbildung 4-15: REM-Aufnahmen vom CZA-Katalysator nach dem Kalzinationsprozess bei verschiedenen Vergrößerungen.

Neben den REM-Aufnahmen wurde auch ein EDX-Screening durchgeführt und ist in **Abbildung 4-16** gezeigt. Die Elementverteilungen von Cu und Zn sind homogen. Bei Al kommt es zu sequentiellen Anreicherungen an Al, welche von der Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators abhängt. Kleinere, auf der ebenen Oberfläche liegende Partikel besitzen höhere Al-Konzentrationen und leicht abgesenkte Cu-Konzentrationen. Die ungleichmäßige Al-Verteilung könnte ein Messfehler durch einen Höheneffekt aufgrund der niedrigen Al-Konzentration sein, sodass nicht ausreichend Strahlung reflektiert wird. Aber die Detektion des Al bestätigt das Vorhandensein und führt zum Rückschluss, dass ein Teil der Al-Spezies amorph vorliegen, da es im XRD nicht zu detektieren war. Der Grund kann in der gewählten Kalzinationstemperatur (450 °C) liegen, da bei Kalzinationstemperaturen < 450 °C das gefällte AlOOH amorph bestehen bleibt und nicht auskristallisiert und nicht ins kristalline Al₂O₃ übergeht.^[Hol-2007]

Der auf allen Bildern vorhandene linke Schwarzbereich und deren Grenze sind der Kohlenstoff-Träger und die Bruchkante des Katalysators.

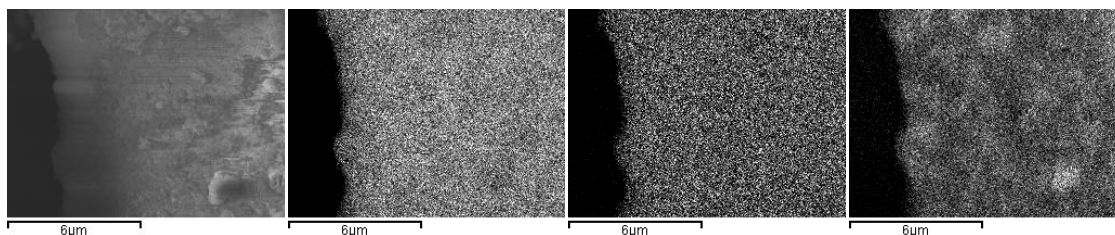


Abbildung 4-16: EDX-Screenings eines Ausschnitts der Katalysatoroberfläche, von links nach rechts: REM-Bild, Cu-, Zn- und Al-Verteilung.

TEM-Aufnahmen

Die durchgeführten TEM-Aufnahmen des CZA-Katalysators (s. **Abbildung 4-17**) zeigen nanopartikuläre Agglomerate des Katalysators. Auf der rechten Seite der **Abbildung 4-17** können kristalline Bereiche erkannt werden. Die Partikelgrößenverteilung wurde anhand von 80 Partikeln bestimmt und beträgt im arithmetischen Mittel $17 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$.

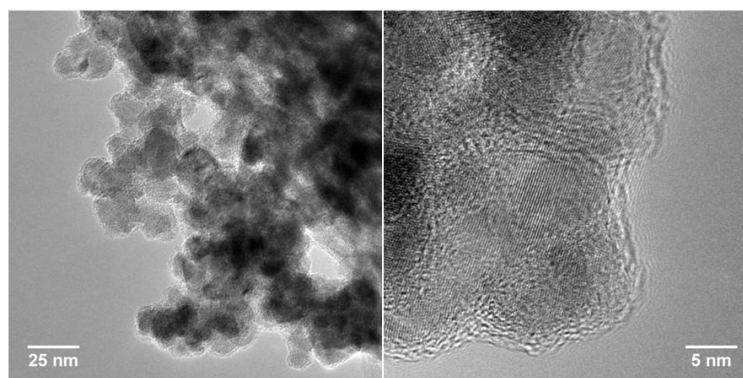


Abbildung 4-17: TEM-Bilder des nanopartikulären, aggregierten CZA-Katalysators.

BET-Oberfläche und Porengröße

Die mittlere BET-Oberfläche des Katalysators beläuft sich auf $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (s. **Tabelle 4-6**). Eine Oberfläche von $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ entspricht unter Annahme kugelförmiger, dichter Partikel einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 45 nm und ist den gemessenen Partikeldurchmessern ähnlich. Die Abweichung verdeutlicht Abweichungen von der angenommenen Partikelmorphologie. Der kleinere gemessene Partikeldurchmesser kann durch die beobachtete Agglomeration erklärt werden, da es durch die Agglomeration zur Verringerung der Oberfläche kommt.

Tabelle 4-6: Übersicht der Oberflächenvermessung mittels verschiedener Methoden.

Methode	Oberfläche / m² g⁻¹	Porenvolumen / cm³ g⁻¹	Porendurchmesser / nm
BET Multipoint	74 ($R^2 = 0,99998$)	-	-
BJH Adsorption	55	0,3	3,4
BJH Desorption	73	0,3	3,4

Reduktionsgrad

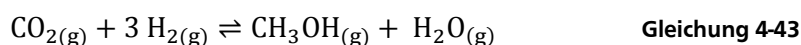
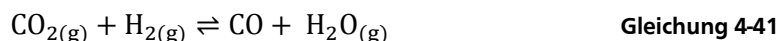
Anhand der Reduktion in einer thermogravimetrischen Untersuchung kann abgeleitet werden, dass der Katalysator unter H₂-Atmosphäre und den vorliegenden Temperaturen vollständig reduziert wird. Wenn Cu über dem gesamten Katalysator im Bulk und an der Oberfläche homogen verteilt vorliegt, so ergibt sich anhand des Cu-Gehalts im Katalysator eine Kupferoberfläche von 38 m² g⁻¹. Die Annahme der homogenen Verteilung der Katalysatorkomponenten wird im Rahmen der Genauigkeit des EDX-Screenings gestützt.

Die Charakterisierung des CZA-Katalysators hat gezeigt, dass das Katalysatorsystem in nicht porösen, nanopartikulären (Partikeldurchmesser ca. 20 nm) Strukturen vorliegt. CuO und ZnO liegen kristallin vor, zusätzlich ist eine spinellartige Verbindung MA_2O_4 (M = Cu oder Zn) identifiziert worden. In den amorphen Anteilen im Katalysatormaterial wird AlOOH oder Al₂O₃ vermutet.

4.2.3.2 Eine thermodynamische Betrachtung

Nach der Katalysator-Charakterisierung wird nun die Thermodynamik des Reaktionsnetzes betrachtet und untersucht, wie groß der Gleichgewichtsumsatz theoretisch ist und inwieweit der Gleichgewichtsumsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit dem verwendeten Katalysatorsystem erreicht wird. Für diese Untersuchung werden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Versuchsreihe verwendete einen 30 cm langen 1"-Rohrreaktor, um den Gleichgewichtsumsatz zu erreichen. Die zweite Versuchsreihe sind die Ergebnisse aus der reaktionstechnischen Untersuchung zur Abschätzung, inwieweit der Gleichgewichtsumsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen erreicht werden kann.

Zur Betrachtung der Thermodynamik des Reaktionsnetzes sind die drei möglichen auftretenden Gleichgewichtsreaktionen der CH₃OH-Synthese aus CO₂ (**Gleichung 4-43**) sowie aus CO (**Gleichung 4-42**) und die RWGS-Reaktion (**Gleichung 4-41**) näher zu interpretieren.



In **Tabelle 4-7** sind die Standard-Reaktionsenthalpien und die Reaktionsenthalpien für 250 °C für die zuvor genannten Reaktionen aufgelistet. Der van't-Hoff-Gleichung folgend wird mit einer Temperaturerhöhung das Gleichgewicht der exothermen CH₃OH-Synthese zu Seiten der Edukte verschoben, sprich der Umsatz von CO₂ zu CH₃OH sinkt, der Umsatz von CO₂ zu CO bei der RWGS-Reaktion hingegen steigt. Eine Druckabhängigkeit ist bei beiden **Gleichung 4-42** und **Gleichung 4-43** gegeben, da die Teilchenzahl während der Reaktion reduziert wird. Die RWGS-Reaktion ist weitestgehend druckunabhängig. Die Verwendung eines stöchiometrischen Feeds für die CH₃OH-Synthese führt zu einem auf H₂ bezogen überstöchiometrischen Gemisch für die RWGS-Reaktion. Um eine hohe Ausbeute an CH₃OH erzielen zu können, sollte aus thermodynamischer Sicht die Temperatur niedrig, der Druck und das Verhältnis H₂:CO₂ hoch sein.

Tabelle 4-7: Übersicht der Standard-Reaktionsenthalpie^[Atk-2013] und die über van't Hoff-Gleichung und unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit berechnete Reaktionsenthalpie bei 250 °C.

	Standard-Reaktionsenthalpie ΔH_R° / kJ mol ⁻¹	Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^{250^\circ\text{C}}$ / kJ mol ⁻¹
RWGS	41,2	40,5
CH₃OH-Synthese aus CO	-90,1	-99,8
CH₃OH-Synthese aus CO₂	-49,0	-59,3

Experimente des 1"-Reaktors zum Erreichen des Gleichgewichtsumsatz

In **Abbildung 4-18** ist das berechnete thermodynamische Verhalten im Temperaturbereich zwischen 220 und 340 °C abgebildet. Für die Berechnung wurde eine für den Temperatur- und Druckbereich geeignete Zustandsgleichung nach *Redlich, Kwong* und *Soave* verwendet, welche um die Mischungsregel zweiter Ordnung nach *Huron* und *Vidal* erweitert wurde. Diese zeichnet sich durch kleine Fehler (< 4 %) in Druck und Stoffmengenanteil bis ca. 150 bar aus und ist für die Anwendung von nicht polaren und polaren Komponenten in Kombination mit Leichtgasen geeignet. Die Berechnung wurde für 150 bar und einem H₂:CO₂-Verhältnis von drei durchgeführt. Die durchgezogenen Linien in der **Abbildung** entsprechen dem Gleichgewichtsumsatz und den Gleichgewichtsausbeuten von CH₃OH und CO als kombiniertes Reaktionssystem, in dem alle drei Reaktionen gleichzeitig berücksichtigt

werden. Die gepunkteten Linien sind die Gleichgewichtsausbeuten von CH_3OH und CO , wenn die jeweilige Reaktion (CH_3OH -Synthese aus CO_2 oder RWGS-Reaktion) einzeln ohne Kopplung der Gleichgewichte untereinander betrachtet wird.

Die Rechnung mittels AspenPlus® bestätigt das erwartete thermodynamische Verhalten des Reaktionsnetzes. Daraus geht hervor, dass CH_3OH das bevorzugte Produkt gegenüber CO bei einer Umsetzung von CO_2 mit H_2 ist. Somit kommt es bei einer gemeinsamen Betrachtung zu einer Rückkopplung der Gleichgewichtszusammensetzungen. Im Fall von CO kommt es zu einer Senkung der CO -Ausbeute. Wird die RWGS-Reaktion allein betrachtet, liegt die Gleichgewichtsausbeute deutlich höher (ca. 13 %). Bei der CH_3OH -Synthese ist diese Erhöhung nicht so signifikant ausgeprägt und tritt im Rahmen der Fehlergrenzen erst ab 270 °C auf.

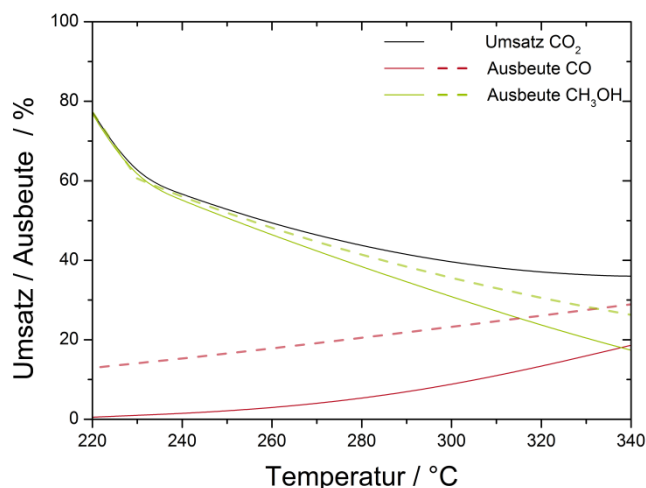


Abbildung 4-18: Simuliertes thermodynamisches Verhalten des Reaktionssystems CO_2 und H_2 unter Berücksichtigung der Reaktionen zu CH_3OH und CO . Die durchgezogenen Linien entsprechen der gemeinsamen Betrachtung der Gleichgewichtsreaktionen (Umsatz und Ausbeute). Die gestrichelten Linien sind die Gleichgewichtsausbeuten der separat betrachteten Gleichgewichtsreaktionen (CH_3OH und CO aus CO_2) (Aspen Plus®, EOS-RKS-MHVII; 220 - 340 °C, $p = 150$ bar, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$).

Die thermodynamische Betrachtung wird in der nächsten **Abbildung 4-19** um experimentelle Daten erweitert, welche in einer kontinuierlich betriebenen Reaktorführung erhalten wurden. Hierfür wurde der 1"-Reaktor benutzt, um die Gleichgewichtsumsätze zu erreichen. Zum einen kam ein bereits pelletierter Industriekatalysator zum anderen der pulverförmige CZA-Katalysator zum Einsatz. Auf der linken Seite der **Abbildung 4-19** ist der Industriekatalysator zu sehen. Der unter dem Gleichgewichtswert liegende CO_2 -Umsatz wie die CH_3OH -Ausbeute sprechen für eine zu kurze Verweilzeit. Die CO -Ausbeute liegt eindeutig über den berechneten

Gleichgewichtsdaten. Werden die Datenpunkte mit den Berechnungen der CO-Gleichgewichtsausbeuten der einzelnen RWGS-Reaktion verglichen, wird erkannt, dass das Experiment die Werte gut wiedergibt.

Auf der rechten Seite der **Abbildung 4-19** (CZA-Katalysator) werden die gleichen Tendenzen bezüglich der CO-Ausbeute festgestellt. Die CO-Ausbeute gibt ab 270 °C die simulierte Gleichgewichtsausbeute der separat betrachteten RWGS-Reaktion gut wieder (ohne Rückkopplung der Gleichgewichtszusammensetzung zwischen der CH₃OH-Synthese und RWGS-Reaktion). Die geringen Werte unter 270 °C sind auf eine geringere Performance und die geringere Menge des CZA-Katalysators zurückzuführen. Die CH₃OH-Ausbeuten nehmen niedrigere Werte als beim Industriekatalysator an. Ab Temperaturen von 270 °C sind die beiden Katalysatoren trotz unterschiedlicher Menge und Beschaffenheit in Umsatz und Selektivität gleich.

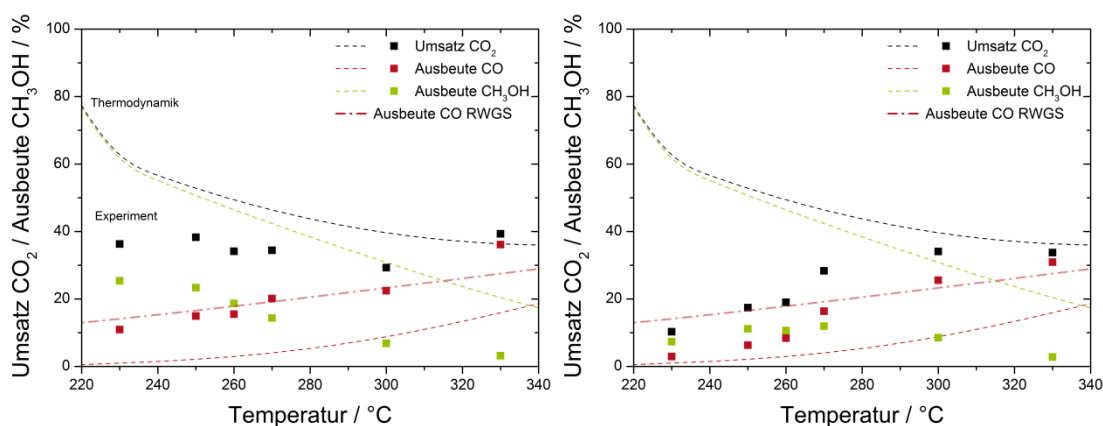


Abbildung 4-19: Erweiterung der **Abbildung 4-18** um experimentelle Daten. Die gestrichelten Linien sind die simulierten Gleichgewichtsdaten für das Reaktionssystem. Die gestrichelpunktete Linie ist die separate Betrachtung der RWGS-Reaktion, ohne Rückkopplung durch die CH₃OH-Synthese. Die Auftragung der CH₃OH-Ausbeute aus der separaten Betrachtung entfällt. **Links:** 116 g pelletierter Industriekatalysator ($\tau = 194,7$ s), **rechts:** 2,5 g CZA-Pulverkatalysator ($\tau = 5,4$ s), beide in einem 1"-Rohrreaktor (s. **Abschnitt 3.1.2.**) ($p = 150$ bar, $H_2:CO_2 = 3:1$).

Thermodynamisch betrachtet sind CH₃OH-Ausbeuten bis zu 76 % (220 °C) im Temperaturbereich möglich. Aufgrund zu kurzer Verweilzeiten sind mit einem industriellen Katalysator CH₃OH-Ausbeuten von 25 % erreicht worden. Dieser Wert ist vergleichsweise gut, da referierte Ausbeuten für die CH₃OH-Synthese bei Einmaldurchgängen bei ca. 18 % liegen.^[Beh-2013] Die CO-Bildung scheint dahingegen den Gleichgewichtswert der einzeln betrachteten RWGS-Reaktion erreichen zu können. Die Messdaten des industriellen Katalysators erreichen die simulierten Gleichgewichtsausbeuten von CO über den kompletten

untersuchten Temperaturbereich. Der selbst synthetisierte Katalysator scheint oberhalb 270 °C in der CO-Bildung thermodynamisch kontrolliert zu arbeiten.

Das Reaktionsverhalten entspricht den thermodynamischen Erwartungen, aber den Ergebnissen zu Folge scheint keine Überschreitung der Gleichgewichtsausbeuten stattzufinden, die möglicherweise bei einem Phasenzerrfall des Produktstroms stattfände. Diesen Ergebnissen schließt sich die thermodynamische Betrachtung der reaktionstechnischen Untersuchung an mit dem Fokus die Gleichgewichtsentfernung zwischen Experiment und den berechneten Daten zu beurteilen.

Entfernung vom Gleichgewicht bei den reaktionstechnischen Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die charakteristischen Größen aus der reaktionstechnischen Untersuchung (1/4"-U-Rohr-Reaktor, 200 - 330 °C, 1,0 g CZA-Katalysator) im Bezug auf die Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht untersucht. Für die Auftragung der Entfernung β vom Gleichgewicht wird der Quotient aus dem Reaktionsquotienten Q und der Gleichgewichtskonstanten K berechnet (**Gleichung 4-44**). Der Reaktionsquotient wird wie die Gleichgewichtskonstante berechnet, nur befinden sich die Umsätze und Ausbeuten nicht am Gleichgewicht:

$$\beta = \frac{Q}{K} \quad \text{Gleichung 4-44}$$

Die Berechnung wird für die CH₃OH-Synthese und die RWGS-Reaktion durchgeführt. Für die Simulation der theoretischen, thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten wurden die gekoppelten Gleichgewichte berücksichtigt. Die logarithmierte Auftragung der β -Werte gibt die Entfernung des Reaktionsquotienten vom Gleichgewicht in ganzen Größenordnungen wieder (**Abbildung 4-20**). Wenn der Reaktionsquotient der Gleichgewichtskonstanten entspricht, ist der β -Wert eins, logarithmiert gleich null.

In **Abbildung 4-20** wird gezeigt, dass sich die CH₃OH-Synthese und die RWGS-Reaktion erst mit steigender Temperatur dem Gleichgewicht nähern. Erwartungsgemäß sind die Werte der kleineren Verweilzeiten weiter vom Gleichgewicht entfernt. Die RWGS-Reaktion nähert sich dem Gleichgewicht bei Temperaturen > 300 °C. Somit liegt ab 330 °C eine thermodynamische Limitierung der Reaktion von CO₂ zu CO vor. Gegensätzlich verhält sich die CH₃OH-Synthese, welche im untersuchten Temperaturbereich 1 bis 1,5 Größenordnungen vom Gleichgewicht entfernt liegt.

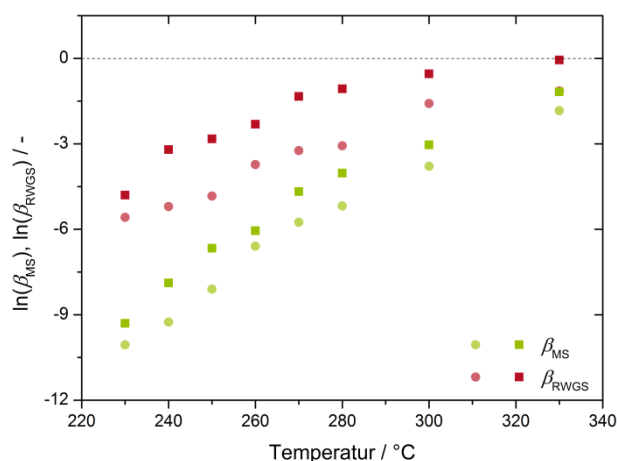


Abbildung 4-20: Auftragung der logarithmierten β -Werte für die CH_3OH -Synthese und RWGS für zwei Verweilzeiten (■ 1,6 s, ● 0,5 s) für Temperaturen zwischen 230 und 330 °C ($p = 150$ bar, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CZA-Katalysator, PFR)

Zusammenfassend lässt sich das Reaktionsnetz thermodynamisch nicht einheitlich betrachten, da die CH_3OH -Synthese und RWGS-Reaktion unterschiedlich stark von der Thermodynamik limitiert werden. Die RWGS-Reaktion kommt ab 300 °C dem thermodynamischen Gleichgewicht nahe und erreicht es bei 330 °C fast vollständig. Somit liegt bei der RWGS-Reaktion ab 330 °C eine thermodynamische Begrenzung vor. Die CH_3OH -Synthese unterliegt keiner thermodynamischen Begrenzung, da es vom Gleichgewicht zu weit entfernt ist. Nach Abschluss der thermodynamischen Betrachtung wird im folgenden Abschnitt der Einfluss der Verweilzeit auf die CH_3OH -Synthese und RWGS-Reaktion untersucht. Im Fokus steht das Selektivitätsverhalten von CH_3OH , um Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten der Parallelreaktionen zu gewinnen.

4.2.3.3 Einfluss der Belastung

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der CH_3OH -Synthese aus CO_2 im Hinblick auf die Abhängigkeit der Verweilzeiten (Belastung, Volumenstrom) betrachtet. Hierfür werden die charakteristischen Größen, wie CO_2 -Umsatz, CH_3OH - und CO -Ausbeute und deren Selektivitäten sowie die Raum-Zeit-Ausbeuten als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Temperaturen diskutiert. In **Abbildung 4-21** sind der CO_2 -Umsatz und die CH_3OH -Selektivität gezeigt.

Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto stärker ist die Abhängigkeit des CO_2 -Umsatzes von der Verweilzeit ausgeprägt. Der Hauptgrund liegt in der Aktivitätszunahme der RWGS-Reaktion.

Zum anderen zeigt eine Arrhenius-Auftragung der mittleren Bildungsrate eine mittlere Aktivierungsenergie der CO-Bildung mit $74 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, CH_3OH mit $36 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die gemessenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung und im gleichen –verhältnis zueinander, wie sie in anderen Arbeiten mit Cu-Katalysatoren zu finden sind. *Baiker et al.* fand an einem Cu/ZrO₂-Katalysator für die RWGS-Reaktion eine Aktivierungsenergie von 93 kJ mol^{-1} und für die CH_3OH -Synthese gleichermaßen 48 kJ mol^{-1} .^[Bai-1992] *Behrens et al.* fand entsprechend 117 und 64 kJ mol^{-1} an einem Cu-Zn-Al-Kontakt (RWGS und CH_3OH -Synthese).^[Beh-2015] Das verwendete Katalysatorsystem Cu-Zn-Al scheint beide Reaktionen zu CH_3OH und CO besser zu katalysieren, indem die Aktivierungsenergien weiter gesenkt werden.

Der Umsatz- und Selektivitäts-Verlauf (**Abbildung 4-21**) wurde auch in anderen Arbeiten, wie von *Spadaro et al.*, beschrieben. Mit steigendem Volumenstrom, gleich bedeutend mit kleiner werdenden Verweilzeiten, sinkt der Umsatz, aber die CH_3OH -Selektivität steigt.^[Spa-2013-1, Spa-2013-2, Fru-2007]

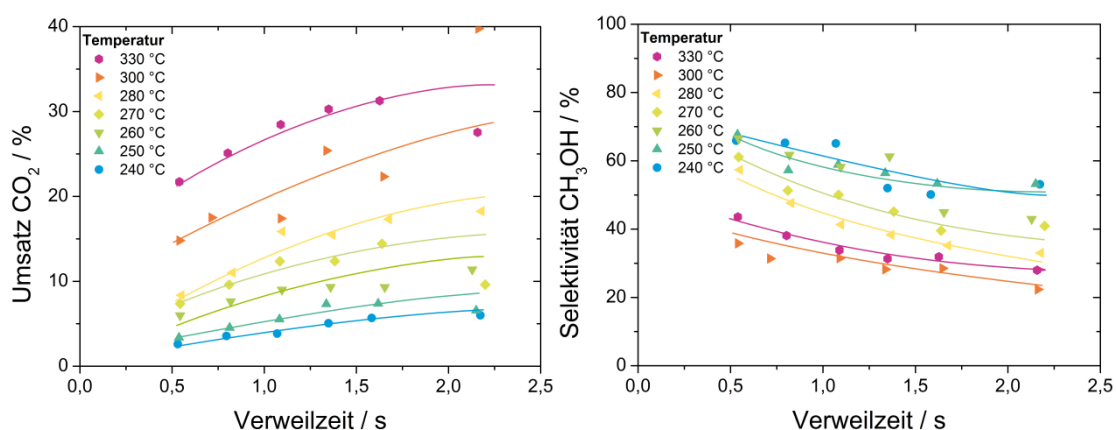


Abbildung 4-21: Auftragung des CO_2 -Umsatzes (**links**) und der CH_3OH -Selektivität (**rechts**) gegen die Verweilzeiten von 0,5 bis 2,2 s für sechs unterschiedliche Temperaturen zwischen 240 und 330 °C ($p = 150 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 1,0 \text{ g}$, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CZA-Katalysator, PFR. OFL).

Die Abnahme der CH_3OH -Selektivität erfolgt nicht so schnell wie die Zunahme des CO_2 -Umsatzes, daher resultiert in Summe eine schwach steigende CH_3OH -Ausbeute (s. **Abbildung 4-22, rechts**). Bei 330 °C zeigt die Ausbeute einen stagnierenden Verlauf. Die CO-Ausbeute (s. **Abbildung 4-22, links**) zeigt ein ähnliches Verhalten wie der CO_2 -Umsatz. Die Verweilzeitabhängigkeit der CO-Ausbeute sinkt mit abnehmender Reaktionstemperatur. Bei 330 °C kann eine Stagnation der CO-Ausbeute bei höheren Verweilzeiten somit eine Begrenzung der CO-Bildung erkannt werden. In der vorangegangenen, thermodynamischen Betrachtung hat die RWGS-Reaktion bei 330 °C das Gleichgewicht nahezu erreicht. Es scheint, dass die CO-Bildung der thermodynamischen Begrenzung unterliegt. Die CH_3OH -Bildung

scheint auch einer Begrenzung zu unterliegen. Die Vermutung liegt in der selbstinhibierenden Wirkung von CH_3OH auf die eigene Kinetik.^[Beh-2013]

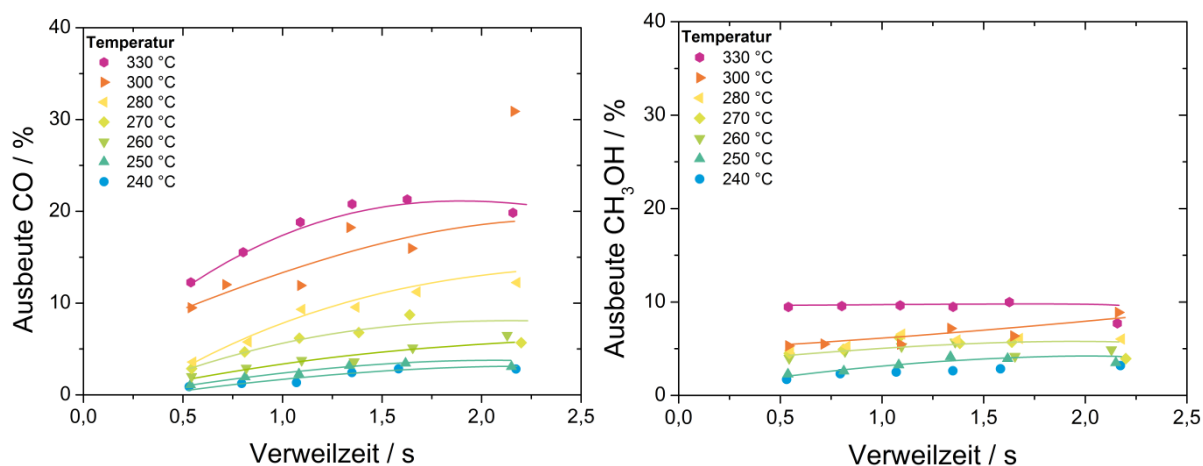


Abbildung 4-22: Auftragung der CO-Ausbeute (links) und der CH_3OH -Ausbeute (rechts) gegen die Verweilzeiten von 0,5 bis 2,2 s für sechs unterschiedliche Temperaturen zwischen 240 und 330 °C ($p = 150$ bar, $m_{\text{Kat}} = 1,0$ g, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CZA-Katalysator, PFR, OFL).

In der Literatur ist der Mechanismus der CO_2 -Reduktion in Hinsicht auf die Bildung von CO über eine Parallelreaktion der RWGS-Reaktion und der CH_3OH -Synthese oder über eine Folgereaktion, bei der CH_3OH aus CO_2 gebildet und anschließend zu CO zersetzt wird, kritisch diskutiert.^[Beh-2015, Kak-1997, Mav-2011, Spa-2013a] Desweiteren ist die Bedeutung des CO in der CH_3OH -Synthese (Edukt oder Promotor) nicht eindeutig zu interpretieren (s. **Abschnitt 2.2.2**). Der folgende Abschnitt wird die Ergebnisse in Hinblick auf den Bildungsmechanismus einordnen. Die Auftragung der Selektivität gegen den Umsatz kann Hinweise auf Folge- und Parallelreaktionen geben. Die S-U-Auftragung der CH_3OH -Synthese ist in **Abbildung 4-23** (links, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3 \text{ mol mol}^{-1}$) gezeigt. Es sei angemerkt, dass es sich um Werte bei verschiedenen Temperaturen handelt, aber der Trend aller Werte spiegelt den Trend einzelner Messreihen bei einer Temperatur wieder. Zudem muss eine Parallelreaktion nicht zwangsläufig zu konstanten Selektivitäten führen. Der Trend der Selektivität als Funktion des Umsatzes zeigt, dass eine 100 %ige CH_3OH -Selektivität nicht erreicht wird. Die Selektivität bei einem Umsatz, der gegen null tendiert, wird Grenzselektivität genannt. Die Grenzselektivität liegt in dem betrachteten Fall zwischen 0,7 und 0,9. Demnach sind CH_3OH und CO immer gleichzeitig auftretende Produkte bei der Umsetzung von CO_2 mit H_2 an einem Cu-Zn-Al-Kontakt. Die stattfindende CO-Bildung bei kleinen Umsätzen ist ein Indiz für eine Parallelreaktion, welche durch das experimentelle Selektivitätsverhalten von CH_3OH als Funktion der Verweilzeit für Temperaturen > 230 °C (s. **Abbildung 4-21**) untermauert.

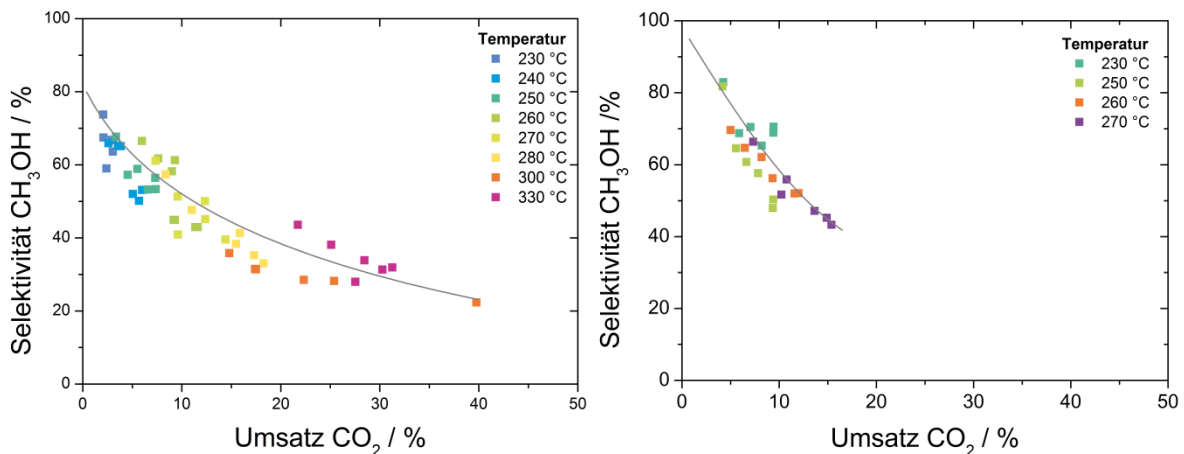


Abbildung 4-23: Auftragung der CH₃OH-Selektivität gegen den CO₂-Umsatz zwischen 230 - 330 °C, **links:** H₂:CO₂ = 3:1, **rechts:** H₂:CO₂ = 6:1, ($p = 150$ bar, $m_{\text{Kat}} = 1,0$ g, CZA-Katalysator, PFR, OFL).

In **Abbildung 4-23 (rechts)** ist das S-U-Diagramm für ein H₂:CO₂-Verhältnis von 6:1 (mol mol⁻¹) gezeigt. Es konnte über eine Verdopplung des H₂:CO₂-Verhältnisses eine höhere Selektivität realisiert werden. Eine Erhöhung der H₂-Konzentration bewirkt eine selektivere CO₂-Hydrierung zu CH₃OH, folglich eine Senkung der CO-Selektivität. Somit wird eine CO₂-Reduktion zu CO teilweise unterdrückt. In diesem Fall ist der Trend eindeutiger zu interpretieren. Die Grenzselektivität tendiert zu 100 %, das einer einzigen Reaktion, CO₂ zu CH₃OH, entspricht.

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass eine höhere H₂-Konzentration zu einer kinetischen Unterdrückung der RWGS-Reaktion führt.^[Ban-2014, Fuj-1995-2, Yos-1996, Sah-1998, Beh-2015, Hou-2001] Demnach sind die beiden Reduktionsreaktionen unabhängig voneinander. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CH₃OH-Synthese ist eine Hydrierungsreaktion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der RWGS-Reaktion verläuft unabhängig von der H₂-Konzentration (s. **Abschnitt 2.2.2**). Die Beobachtungen aus den S-U-Diagrammen sind zu den postulierten geschwindigkeitsbestimmenden Schritten konform. Im Mittel steigt die CH₃OH-Selektivität zwischen 230 und 270 °C bei einer Verdopplung des H₂:CO₂-Verhältnisses um 7 %, die CO-Selektivität sinkt um 9 %. Der starke Umsatzanstieg von 55 % geht im Wesentlichen auf eine stark beschleunigte CH₃OH-Synthese bei 230 °C zurück.

Neben den unabhängig voneinander stattfindenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritten werden die beiden Reaktionen unterschiedlich inhibiert. In vorangegangenen Arbeiten von *Sahibzada et al.*^[Sah-1998], *Waugh et al.*^[Wau-1992] und *Bart et al.*^[Bar-1987] konnte in verschiedenen Reaktortypen und unter verschiedenen Prozessbedingungen eine eindeutige Korrelation zwischen dem Wasseranteil im Feed und der CH₃OH-Synthese aus CO₂ hergestellt werden.

Der H₂O-Einfluss kann unter den Prozessbedingungen der vorliegenden Arbeit nicht eindeutig wiedergegeben werden. Deutlich zu erkennen ist, dass beide Reaktionen unabhängig voneinander stattfinden. Zudem zeigt die steigende H₂O-Ausbeute keinen Einfluss auf die RWGS-Reaktion oder die CH₃OH-Synthese, das einem weiteren Indiz für einen vorliegenden Parallelmechanismus entspricht. Die zunehmend stagnierende CH₃OH-Ausbeute bei gleichzeitig länger werdenden Verweilzeiten und steigenden Reaktionstemperatur zeigt, dass die CH₃OH-Synthese produktinhibiert sein muss.^[Beh-2013] Denn diese Produktinhibierung erkläre auch das CH₃OH-Selektivitätsverhalten in **Abbildung 4-21**. Von einer thermodynamischen Limitierung kann aufgrund der weiten Entfernung der CH₃OH-Synthese vom Gleichgewicht nicht ausgegangen werden.

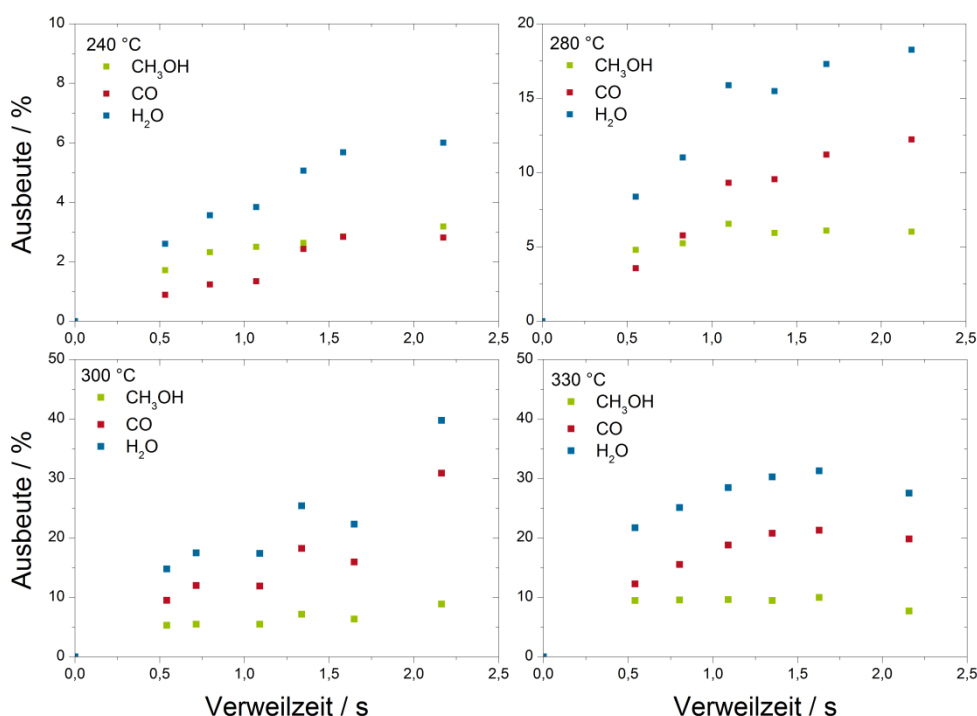


Abbildung 4-24: CH₃OH-, CO-, H₂O-Ausbeuteverläufe als Funktion der Verweilzeit für vier verschiedene Temperaturen (240, 280, 300, 330 °C), ($p = 150$ bar, $m_{\text{Kat}} = 1,0$ g, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, CZA-Katalysator, PFR).

Der produktinhibierende Einfluss auf die CH₃OH-Synthese könnte aufgrund einer Überlagerung von einem auf die CH₃OH-Synthese positiv wirkenden Effekt abgeschwächt werden. Der positiv wirkende Effekt wird durch die CO-Bildung verursacht. Denn pro Formelumsatz der RWGS-Reaktion wird ein Molekül H₂ und ein Molekül CO₂ verbraucht. Folglich bleiben zwei Moleküle H₂ übrig, wenn im Bezug auf die CH₃OH-Synthese ein stöchiometrischer Feed verwendet wird. Der verbleibende H₂ verschiebt das H₂:CO₂-Verhältnis im Reaktionsgemisch entlang der Katalysatorschüttung zu höheren Werten. In **Abbildung**

4-25 ist der Einfluss der RWGS-Reaktion auf das $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis gezeigt. Wenn die CO-Ausbeute auf 50 % steigt, erhöht sich das $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis auf fünf. Die partielle Erhöhung des $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnisses durch die Bildung von CO aus CO_2 wirkt sich somit positiv auf die Thermodynamik und Kinetik aus.

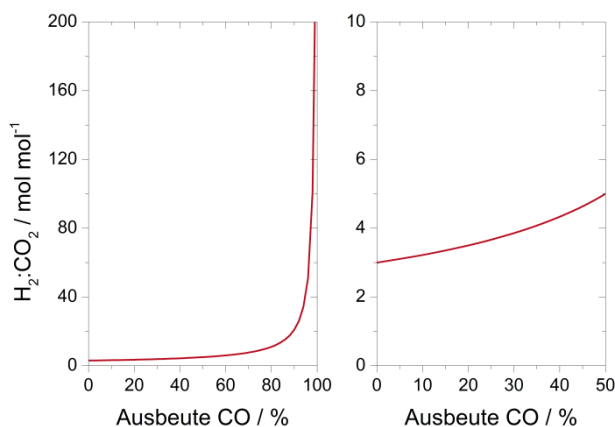


Abbildung 4-25: Schematische Darstellung des Einflusses der CO-Bildung auf das $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis bei einem stöchiometrischen Feed von 3:1 (mol mol^{-1}), **rechts** ist eine Ausschnitt von **links**.

Zusammenfassend kann aus der reaktionstechnischen Untersuchung geschlossen werden, dass das Umsatz- und Selektivitätsverhalten der CO_2 -Reduktion zu CH_3OH und CO durch mehrere Einflussfaktoren (Verweilzeit, $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis) bestimmt ist. Anhand des Selektivitätsverhaltens kann ein Parallelmechanismus (s. **Abbildung 4-26**) konstatiert werden, da die CH_3OH -Synthese und die RWGS-Reaktion bei allen Messungen der CO_2 -Reduktion koexistierten. CO ist demnach ein unvermeidbares Produkt. Die stetig fallende CH_3OH -Selektivität im kinetisch kontrollierten Bereich bei steigender Verweilzeit wird durch eine Produktinhibierung hervorgerufen. Unter Einbeziehung der S-U-Diagramme wird die Annahme des Parallelmechanismus untermauert.

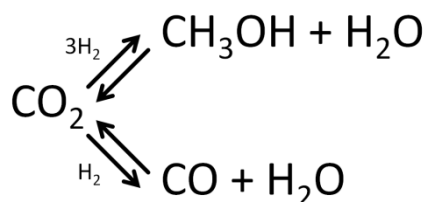


Abbildung 4-26: Parallelmechanismus der CO_2 -Reduktion zu CH_3OH und CO.

Neben Temperatur, Verweilzeit und Katalysator ist das $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnis ein Prozessparameter, der die Selektivität zu CH_3OH signifikant erhöhen kann. Gleichzeitig

führen eine hohe H_2 -Konzentration und kleine Verweilzeiten zu einer Unterdrückung der RWGS-Reaktion. Unter Berücksichtigung voriger Interpretation unterstützt dieser beobachtete Effekt die Annahme des Parallelmechanismus. Aber unter den Prozessbedingungen, welche die RWGS-Reaktion benachteiligen, wird trotzdem eine CO-Bildung beobachtet.

Neben dem Erkenntnisgewinn des Reaktionsverhaltens der CO_2 -Umsetzung mit H_2 ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit Erkenntnisse zum Phasenverhalten der Edukt- und Produktmischungen unter den Reaktionsbedingungen zu gewinnen. Zum einen werden die Dichten für die Bestimmung der Verweilzeiten benötigt, zum anderen können schlechte Löslichkeiten von CH_3OH und H_2O in CO_2 und H_2 Phasenabscheidungen bewirken, die sich positiv auf Ausbeute auswirken. Diesen Effekten wird im folgenden Abschnitt nachgegangen.

4.2.4 Phasenverhalten vom Reaktionssystem

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der Mischdichten von H_2 - CO_2 -Gemischen und dem Phasenverhalten des Produktstroms, welche für die reaktionstechnische Untersuchung von Bedeutung ist. Mit Hilfe der Dichtemessungen kann der Eingangsvolumenstrom bestimmt werden und die Phasenversuche geben Aufschluss über eine Phasenabscheidung von H_2O und CH_3OH im Reaktionsgemisch.

4.2.4.1 Bestimmung der Misch- und Exzess-Dichte von H_2 - CO_2 -Mischungen

Eine genaue Kenntnis der Dichten des Gemischs ist von vielfältigem Interesse. Erstens ist über die Kenntnis der Dichten eine genaue Berechnung der Verweilzeit im Reaktor möglich. Zweitens gibt es einen Einblick, welche Größenordnung die Dichtewerte annehmen und ob diese eher als gas- oder flüssigkeitsähnlich zu betrachten sind. Drittens ist ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen auf Basis von Zustandsgleichungen, welche für die Reaktionsbedingungen spezifiziert sind, möglich sowie eine Berechnung der Exzess-Dichte und molaren Exzess-Volumina.

Die Dichten wurden für 8 Mischungen bei 11 unterschiedlichen Temperaturen gemessen (**Abbildung 4-27**). In der Abbildung sind die Daten der Reinkomponenten H_2 und CO_2 als gestrichelte Linien dargestellt. Die experimentellen Mischdichten liegen zwischen den Reinstoffdichten (H_2 : 7,2 bis 5,2 kg m^{-3} , CO_2 : 189,7 bis 117,9 kg m^{-3} von 200 bis 400 °C). Bei diesen Mischungen kann von homogenen Phasenzuständen ausgegangen werden, da in der Literatur bereits von einer unbegrenzten Mischbarkeit zwischen CO_2 und H_2 berichtet wurde.^[Vog-2007]

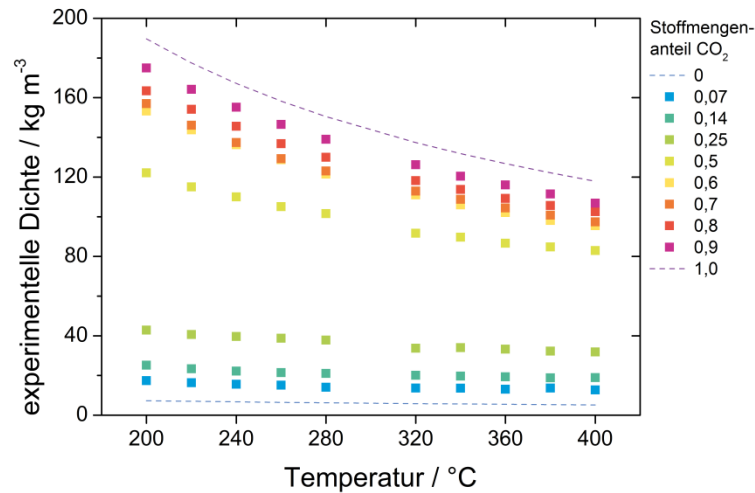


Abbildung 4-27: Dichten (Punkte: experimentelle Messdaten, gestrichelte Linien: Daten aus der Datenbank von NIST) verschiedener H₂-CO₂-Mischungen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar.

Die Dichten der Reaktionsmischung halten sich eindeutig in der Größenordnung gasähnlicher Phasen auf. Die Dichte von reinem CO₂ ist bereits unter den Reaktionsbedingungen gasähnlich und folglich setzt eine Zugabe an H₂ die Dichte weiter herab. Die Dichten $< 200 \text{ kg m}^{-3}$ liegen auch unterhalb der üblichen Dichte-Werte überkritischer Fluide (200 bis 500 kg m^{-3}). So kann hier von einem ausgeprägten gasphasenähnlichen Zustand ausgegangen werden. Solche Gasphasen besitzen schlechte Lösungseigenschaften für Komponenten höherer Dichten. Es folgt die Abscheidung einer weiteren Phase. Dieses Verhalten ist der intrinsische Vorteil in Gasen Substanzen höherer Dichten als zweite Phase abzutrennen. Im vorliegenden Fall wäre eine Abtrennung von H₂O oder CH₃OH wünschenswert.

Sowohl die Auftragung der experimentellen Mischdichten gegen den CO₂-Stoffmengenanteil als auch die Auftragung des idealen Mischungsverhaltens der Reinstoff-Dichten weisen ein nichtideales Verhalten der Mischdichten aus CO₂-H₂ auf. Ein ideales Verhalten ist in **Abbildung 4-28** als durchgezogene Linie gezeigt. Die experimentellen Dichten zeigen jedoch Werte über und unter dem Idealverhalten aufgrund auftretender intermolekularer Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungen resultieren aus repulsiven und attraktiven Kräften, dementsprechend wird auch eine Volumenexpansion und -kontraktion beobachtet.

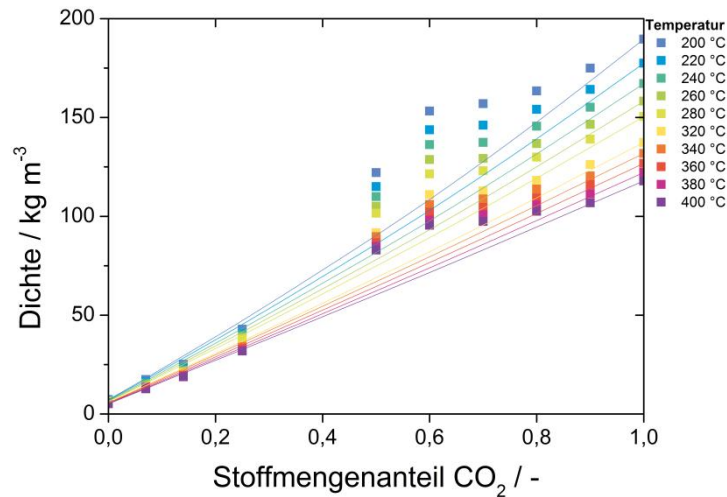


Abbildung 4-28: Dichten verschiedener H₂-CO₂-Mischungen als Funktion des Stoffmengenanteils CO₂ zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar, durchgezogene Linie: ideale Mischung von CO₂ und H₂.

Zur besseren Darstellung der Abweichungen vom idealen Verhalten sind Auftragungen der Exzessgrößen, wie die Exzess-Dichte oder das molare Exzess-Volumen, geeignet. In **Abbildung 4-29** sind die Exzess-Dichte und das molare Exzess-Volumen aufgetragen. Aus den Abbildungen gehen ein Maximum und ein Minimum der Wechselwirkungen der H₂- und CO₂-Moleküle eindeutig hervor. Es wurden Exzess-Dichten von 45 kg m⁻³ bei höheren CO₂-Stoffmengenanteilen ($x_{\text{CO}_2} \approx 0,6$) und von -5 kg m⁻³ bei kleinen CO₂-Stoffmengenanteilen ($x_{\text{CO}_2} \approx 0,2 - 0,3$) ermittelt. Die positiven Exzess-Dichten bei höheren CO₂-Stoffmengenanteilen sind deutlich stärker ausgebildet als die negativen. Der Verlauf der Exzess-Volumina verhält sich ähnlich. Der Nulldurchgang der Exzessgrößen liegt bei $x_{\text{CO}_2} \approx 0,3$. An diesem Punkt verhält sich ein Gemisch mit dieser Zusammensetzung ideal.

Bei CO₂-Stoffmengenanteilen kleiner als 0,3 werden negative Exzess-Dichten beobachtet. Das heißt, die reale Dichte ist kleiner als die ideale oder das reale molare Volumen der Mischung ist größer als das Idealvolumen. Die Gesamtdichte liegt im Mittel bei 15 kg m⁻³. Die Dichteabsenkung wäre kleiner als die Genauigkeit der Messung.

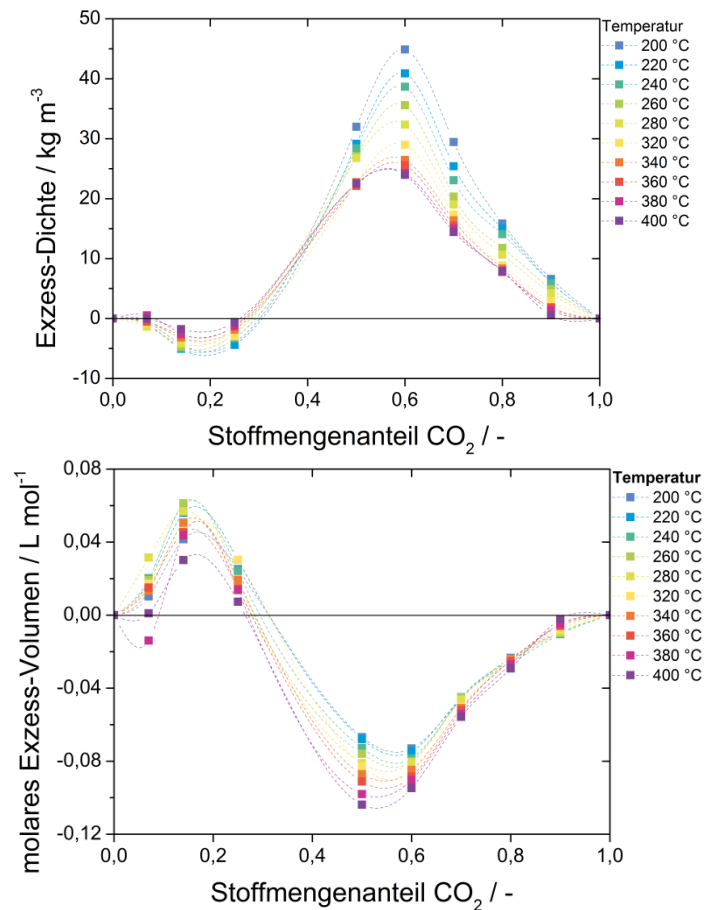


Abbildung 4-29: oben: Auftragung der Exzess-Dichte gegen den CO₂-Stoffmengenanteil, unten: Auftragung des molaren Exzess-Volumens gegen den CO₂-Stoffmengenanteil, beide für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C und 150 bar, gepunktete Linien: optische Führungslinien.

In **Abbildung 4-29** sind die absoluten Abweichungen von der idealen Mischung aufgetragen. Dahingegen sind in **Abbildung 4-30** die relativen Abweichungen in Bezug zur idealen Mischungen gezeigt und verlaufen ähnlich wie die Exzess-Dichte. Die relative Abweichung nimmt Werte von -20 bis 40 % an. Dies impliziert die Notwendigkeit die Dichten solcher Systeme zu bestimmen, um eine korrekte Verweilzeit zu gewährleisten.

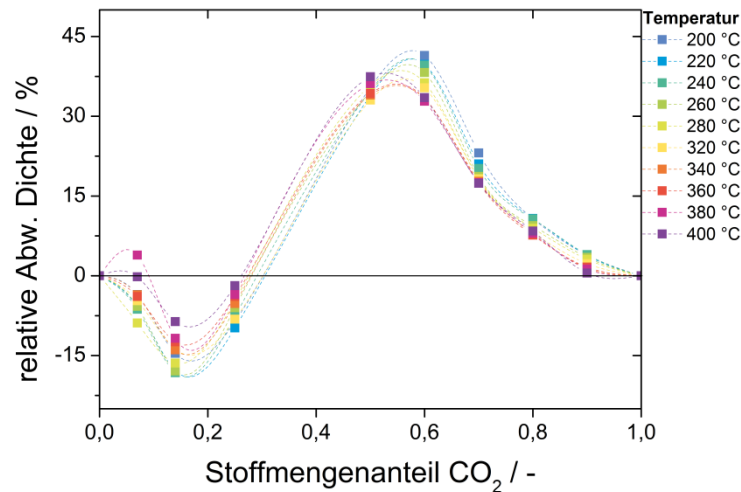


Abbildung 4-30: Auftragung der relativen Abweichung der Exzess-Dichte in Bezug auf die Dichte der idealen Mischung gegen den Stoffmengenanteil CO_2 für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar, gepunktete Linien: optische Führungslinien.

Um den Verlauf der Exzessgrößen, wie der Exzess-Volumina, algebraisch anpassen zu können, gibt es die Methode, basierend auf einer Reihenentwicklung, nach *Redlich* und *Kister*, welche in **Abschnitt 4.1.4** durch **Gleichung 4-35** beschrieben wird.^[Red-1948] Die Anpassung ist ursprünglich zur Wiedergabe der Exzess-Enthalpie (Mischungsenthalpie) entwickelt worden und eignet sich auch zur Wiedergabe von molaren Exzess-Volumina. In **Abbildung 4-31** sind die experimentellen Daten und die Anpassung der Messdaten an den *Redlich-Kister*-Ausdruck für $i = 4$ gezeigt. Die Anpassung kann die Daten im Verlauf in bestimmten Konzentrationsbereichen sehr gut wiedergeben. In den Bereichen der stark verdünnten Mischungen, $x_{\text{CO}_2} \approx 0$ und $x_{\text{CO}_2} \approx 1$, kommt es zu deutlichen Diskrepanzen zwischen den experimentellen Werten und der Anpassung nach *Redlich-Kister*. Die Wiedergabe ist zwischen $x_{\text{CO}_2} \approx 0,2$ und $x_{\text{CO}_2} \approx 0,8$ am genauesten (mittleres Fehlerquadrat $2 \cdot 10^{-5}$). Die Werte für die Parameter A_i für den *Redlich-Kister*-Ausdruck mit $i = 4$ sind dem Anhang (**Abschnitt 9.2**) beigelegt.

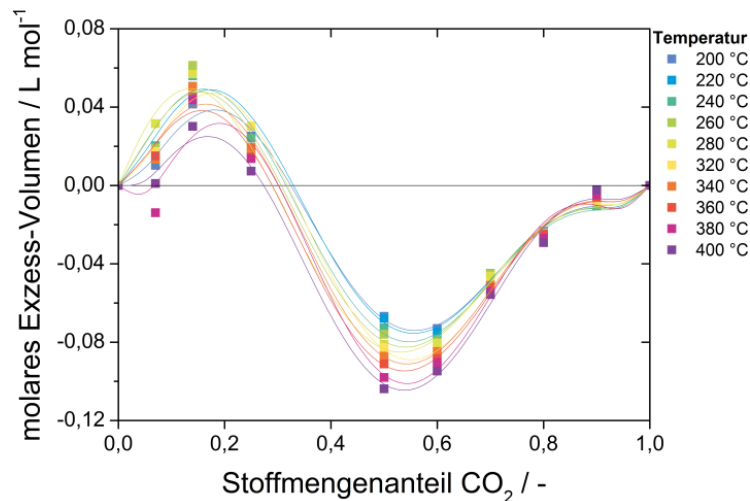


Abbildung 4-31: Auftragung der Exzess-Dichte gegen den Stoffmengenanteil CO_2 für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar, durchgezogene Linien: Anpassung nach *Redlich-Kister* mit $i = 4$.

Falls für ein System keine *Redlich-Kister*- und keine empirisch erarbeiteten Parameter zur Verfügung stehen, gibt es die Möglichkeit diese über rechnerische Methoden zu simulieren. Hier finden Zustandsgleichungen Anwendungen, um allgemeine Stoffeigenschaften sowohl von Reinkomponenten als auch von Mischungen zu errechnen. Für verschiedene Stoffklassen sowie Temperatur- und Druckbereiche gibt es verschiedene Zustandsgleichungen. Für das System H_2 und CO_2 eignet sich die Zustandsgleichung nach *Redlich-Kwong-Soave* (RKS) mit der Erweiterung um die *Huron-Vidal*-Mischungsregel zweiter Ordnung (MHVII). Diese ist für den Druck und Temperaturbereich mit kleinen Fehlern (im Druck $< 4\%$, im Stoffmengenanteil $< 2\%$) spezifiziert und für H_2 und CO_2 anwendbar.^[Asp-8] Diese Rechnung wurde für alle experimentell untersuchten H_2 - CO_2 -Mischungen durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Rechnung mit der idealen Gasgleichung durchgeführt. In **Abbildung 4-32** sind die experimentellen Daten (Quadrate) mit den errechneten Dichten der beiden Methoden (RKS-MHVII und ideale Gasgleichung) aufgetragen.

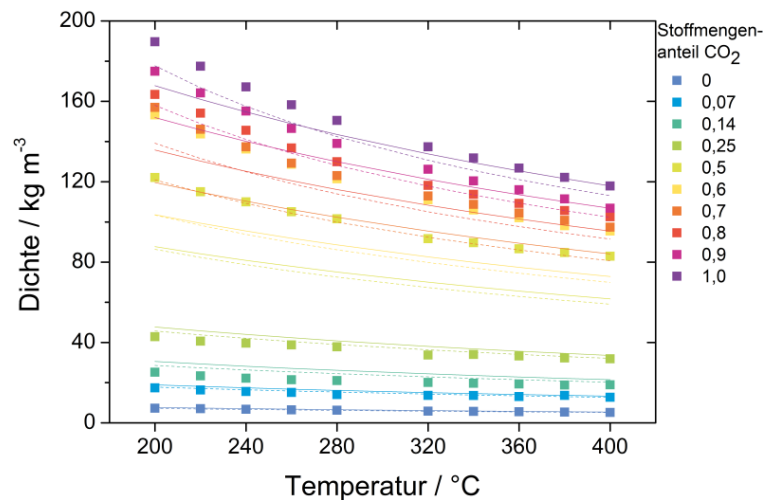


Abbildung 4-32: Dichten verschiedener H_2 - CO_2 -Mischungen und der Reinkomponenten zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar (Quadrate), erweitert um die errechneten Dichten mit Hilfe der Zustandsgleichung RKS-MHVII (gepunktete Linie) und idealen Gasgleichung (durchgezogene Linie).

Im Bereich hoher H_2 -Stoffmengenanteile ist zu bemerken, dass die Verläufe der experimentellen Daten sowohl durch die Zustandsgleichung als auch durch die ideale Gasgleichung sehr gut wiedergegeben werden. Die reine H_2 -Dichte wird durch die ideale Gasgleichung mit 5 % Fehler berechnet und durch die Zustandsgleichung mit < 1% Fehler. Je größer der Anteil an CO_2 steigt, desto größer wird der Offset, aber der Verlauf wird dennoch gut beschrieben.

Im Bereich des CO_2 -Stoffmengenanteils $< 0,3$ kommt es zu einer Überschätzung der Dichten durch die Berechnungsmethoden aufgrund der Vernachlässigung des Exzess-Dichte/-Volumens. Am Minimum der Exzess-Dichte ($x_{\text{CO}_2} = 0,14$) sind die Abweichungen am größten. Für RKS-MHVII wurde eine mittlere Abweichung von -14 %, für die ideale Gasgleichung von -22 % bestimmt.

Im Bereich höherer CO_2 -Stoffmengenanteilen $x_{\text{CO}_2} \geq 0,3$ unterschätzen die Berechnungsmethoden die Dichten. Die Zustandsgleichung kann zwar in diesem Konzentrationsbereich die Verläufe gut wiedergeben, aber, wie bereits zuvor beschrieben, besteht ein Offset zwischen den berechneten und gemessenen Daten. Je größer die Exzess-Dichte ist, desto größer ist der Offset. Dem fügt sich hinzu, dass die RKS-MHVII-Zustandsgleichung die Reinstoffdichten von CO_2 auch nur ungenügend wiedergibt. Der Fehler liegt hier über alle Temperaturen bei 5 %. Die berechneten Daten über das ideale Gasgesetz liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Zustandsgleichung.

Der Dichteberechnung über die ideale Gasgleichung kann die experimentellen Daten erwartungsgemäß nicht gut wiedergeben. Es kommt bei mittleren CO₂-Konzentrationen zu einer deutlichen Unterschätzung der Dichten. Die Abweichung liegt hier bei 27 %, ähnlich wie bei der Berechnung mit Hilfe von RKS-MHVII.

Die arithmetisch gemittelte, relative Abweichung der über RKS-MHVII berechneten Dichten von den experimentellen Dichten liegt bei 16 ± 8 %. Für die ideale Gasgleichung liegt die Abweichung bei 9 ± 5 %. Im Mittel betrachtet gibt die ideale Gasgleichung die experimentell bestimmten Dichten genauer wieder, aber die Streuung verteilt sich heterogener im Vergleich zur Berechnung über die Zustandsgleichung. Die Zustandsgleichung zeichnet sich hier aufgrund des Offsets durch eine größere relative Abweichung aus. Diese beschreibt die Verläufe dennoch gut, aber es besteht eine signifikante Verschiebung zu den experimentellen Messwerten. Eine Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter sollte dem Offset entgegenwirken.

In **Abbildung 4-33** ist eine Übersicht aller berechneten Dichten gegen die experimentellen Dichten dargestellt. Die Linien sind jeweils die gewählten Fehlergrenzen ± 10 % ausgehend von den experimentellen Dichten. Aus der Abbildung geht die Überschätzung für kleine CO₂-Stoffmengenanteile und die Unterschätzung für große CO₂-Stoffmengenanteile gut hervor. Desweiteren ist erkennbar, dass die Abweichungen der berechneten Dichten mit zunehmender Temperatur fortan sinken.

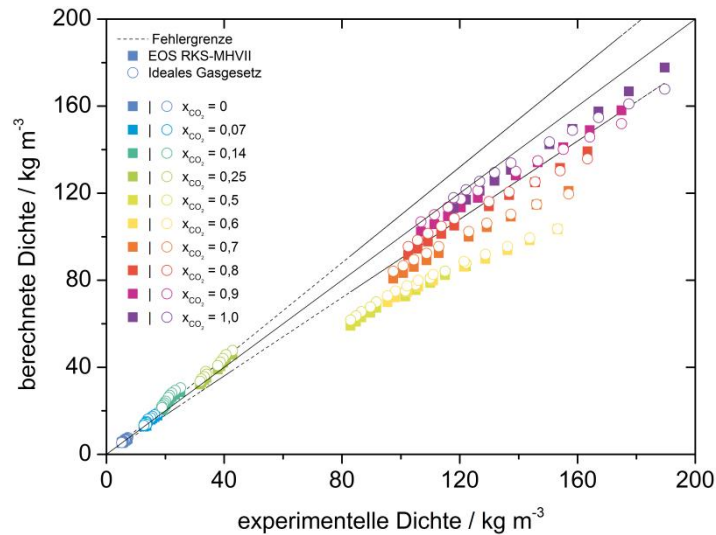


Abbildung 4-33: Auftragung der berechneten Dichten gegen die experimentellen Dichten binärer $\text{H}_2\text{-CO}_2$ -Gemische für CO_2 -Stoffmengenanteile von 0 bis 1 für Temperaturen zwischen 200 und 400 °C bei 150 bar.

In der Literatur sind bislang kaum Arbeiten zu $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Gemischen zu finden. Die meisten Untersuchungen beschäftigen sich mit den Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten, ohne deren Dichte zu bestimmen. Dennoch wurden in den Arbeiten von *Sanchez-Vincente et al.* Dichten von $\text{H}_2\text{-CO}_2$ -Gemischen ($x_{\text{H}_2} = 0,020; 0,075; 0,010$) zwischen 15 und 60 °C bis zu 230 bar bestimmt.^[San-2013] Der Vergleich von Dichten bei unterschiedlichen Temperaturen erweist sich als schwierig. Aber im vorigen Abschnitt ging hervor, dass die Simulation der Dichten über RKS-MHVII bei $x_{\text{CO}_2} = 0,9$ (oder $x_{\text{H}_2} = 0,1$) nur mit kleinen relativen Abweichungen behaftet ist und der Verlauf gut wiedergegeben werden kann. So sollen die experimentellen Daten aus dieser Arbeit und aus der Arbeit von *Sanchez-Vincente et al.* anhand des simulierten Dichteverlaufs evaluiert werden. In **Abbildung 4-34** sind diese Werte gegen die Temperatur aufgetragen.

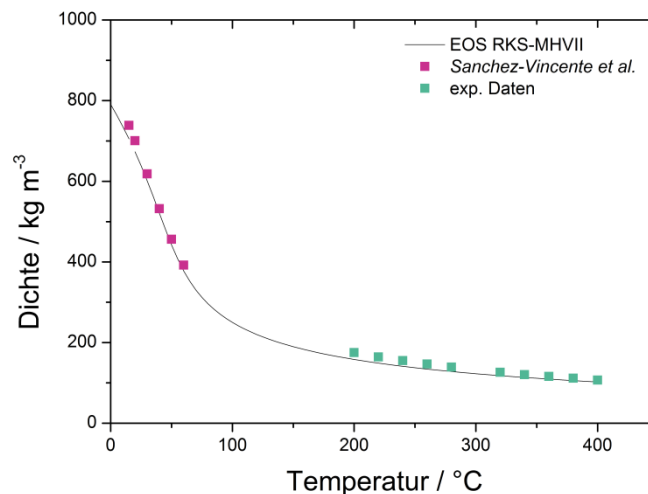


Abbildung 4-34: Vergleich der experimentellen Dichten eines binären $\text{H}_2\text{-CO}_2$ -Gemischs mit Literaturwerten von *Sanchez-Vincente et al.* ^[San-2013] anhand des simulierten Dichteverlaufs über RKS-MHVII, $p = 150 \text{ bar}$, $x_{\text{CO}_2} = 0,9$, für $T \leq 25 \text{ °C}$ ist das Gemisch gemäß der simulierten Daten flüssig.

Der Verlauf der simulierten Dichte stimmt mit den experimentellen Daten aus dieser Arbeit und von *Sanchez-Vincente et al.* über den gesamten Temperaturbereich (15 - 400 °C) sehr gut überein. So kann geschlussfolgert werden, dass die experimentellen Daten als auch die Literaturdaten zueinander und zu den simulierten Daten konsistent sind.

4.2.4.2 Untersuchung des Phasenverhaltens

Zur Untersuchung der Phasenabscheidung von wässrigen CH_3OH -Lösungen im Reaktionsgemisch wurden Sichtzellenversuchen durchgeführt. Das Kondensieren der bei Normalbedingungen flüssigen Bestandteile (CH_3OH und H_2O) würde eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte favorisieren, indem die Komponenten dem Gleichgewicht entzogen würden.

Es werden vier Temperaturen eingehender betrachtet: 199, 215 und 216 °C während des Aufheizens und 206 °C während des Abkühlens. Über die Sichtzelle erfolgt eine visuelle Bestimmung des Phasenverhaltens. In **Abbildung 4-35** sind vier Aufnahmen der Sichtzelle bei den vier Temperaturen abgebildet. Oben links ($T_1 = 199 \text{ °C}$) sind zwei voneinander differenzierte Phasen zu erkennen. Zudem sind Gasschlieren von Nassdämpfen zu erkennen. Bei einem weiteren Erhitzen auf $T_2 = 215 \text{ °C}$ sind nachwievor zwei Phasen zuerkennen, jedoch ist der Flüssigkeitsanteil gesunken. Bei $T_3 = 217 \text{ °C}$ verschwindet die Phasengrenze und das Gemisch liegt homogen vor und bis 380 °C bleibt dieser Zustand unverändert.

Während des Abkühlens kommt es bei $T_4 = 206\text{ °C}$ erst zur Kondensation der bei Normalbedingungen flüssigen Bestandteile.

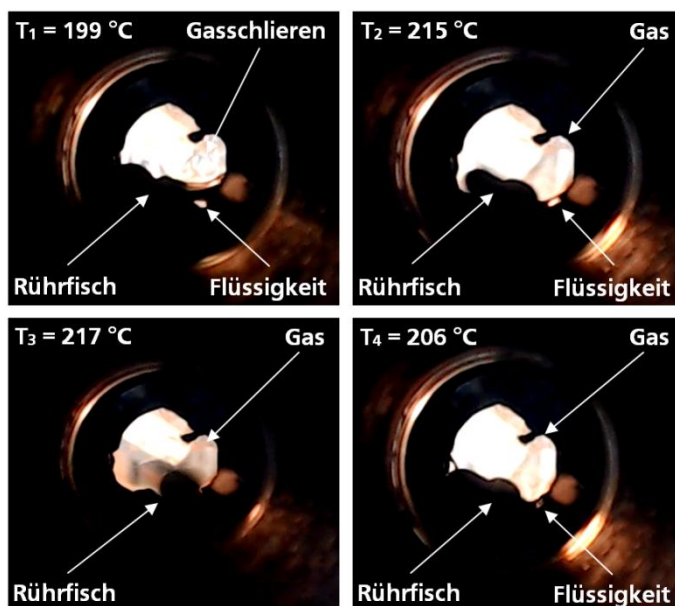


Abbildung 4-35: Bilder der kontinuierlichen Sichtzellen-Versuche bei vier verschiedenen Temperaturen (199, 215, 217 und 206 °C) für einen synthetisch generierten Produktstrom für einen CO_2 -Umsatz von rund 50 % und einer CH_3OH -Selektivität von 67 %, der CO -Anteil ist vernachlässigt ($x_{\text{H}_2} = 0,62$, $x_{\text{CO}_2} = 0,13$, $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,10$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$, $p = 150\text{ bar}$).

Die Sichtzellenversuche zeigen, dass ab einer Temperatur von 217 °C die Phasengrenze verschwindet und das Reaktionsgemisch bis 380 °C homogen vorliegt. Während des Abkühlens kommt es bei 206 °C wieder zur Ausbildung einer zweiten Phase (CH_3OH , H_2O). Daraus folgt, dass es zwischen 230 und 330 °C zu keiner phasenbedingten Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts kommt.

Die Phasenversuche sind der Abschluss der Evaluierung der Phasenabscheidung von wässrigen CH_3OH -Lösungen im Reaktionsstrom. Es konnte keine Phasenabscheidung realisiert werden und somit keine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte. Dennoch stellt die CH_3OH -Synthese aus CO_2 eine alternative Syntheseroute für CH_3OH und deren Folgeprodukten dar. Anhand der Ergebnisse aus der reaktionstechnischen Untersuchung und den Erkenntnissen der Phasenversuche wird im folgenden Abschnitt ein Verfahrenskonzept erstellt.

4.2.5 Verfahrensvorschlag

Auf Grundlage der Erkenntnisse der vorliegenden Untersuchung wird ein Verfahrenskonzept zur CO₂-Hydrierung zu CH₃OH erarbeitet (s. **Abbildung 4-36**). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind bei den Umsätzen und Ausbeuten im Reaktor berücksichtigt worden. Als Nebenprodukte wurden Leicht- und Schwersieder ausgewählt, welche in Spuren in den Versuchen identifiziert wurden. Da kein Umsatz des CO zu CH₃OH bekannt ist, aber die berücksichtigte Rückführung hohe CO-Konzentrationen im Feed bedingt, wird ein CO-Umsatz gewählt, welcher sich an den CO-Umsätzen im konventionellen Prozess von 50 - 80 % orientiert.

Der Prozess zeichnet sich durch eine einstufige Umsetzung des Feeds und durch einen dreistufigen Downstream (Kondensation und zwei Rektifikationen) aus. Eine Simulation des Prozesses erfolgt mittels AspenPlus® (weitere Simulationsdetails im Anhang, s. **Anhang 9.5**).

In einem Reaktor wird zunächst bei 230 oder 330 °C und 150 bar das Eduktgemisch, bestehend aus CO₂ und H₂ sowie CO aus der Rückführung, zu CH₃OH und CO umgesetzt ($\Delta T_{ad} \approx 320$ K). Die Vorheizung erfolgt durch den Wärmetausch mit dem heißen Produktstrom. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird weiter abgekühlt (35 °C) und kommt in einen Phasenabscheider (Kondensation, P1). Die Temperatur wurde so gewählt, dass ein vertretbarer Kompromiss zwischen der Abscheidung von CH₃OH und H₂O sowie der Gaslöslichkeit von CO₂ und H₂ in der wässrigen CH₃OH-Lösung besteht. Nicht umgesetzte Gase werden dem Feed erneut zugemischt. Der flüssige Bestandteil des Phasenabscheiders mit den teilweise gelösten Gasen H₂, CO₂ und weiteren Leichtsiedern wird nach der Entspannung einer ersten Rektifikationskolonne (K1) zugeführt, welche zum Strippen der gelösten Gase und Leichtsieder dient. Somit verbleibt eine wässrige Lösung aus CH₃OH, H₂O und Schwersieder. Das Rohmethanol kann in einer zweiten Rektifikationskolonne (K2) in hoher Reinheit von H₂O und Schwersiedern getrennt werden. In der Schwersiederfraktion verbleiben H₂O und weitere schwersiedende Komponenten mit geringen Mengen CH₃OH (20 ppm (g g⁻¹)).

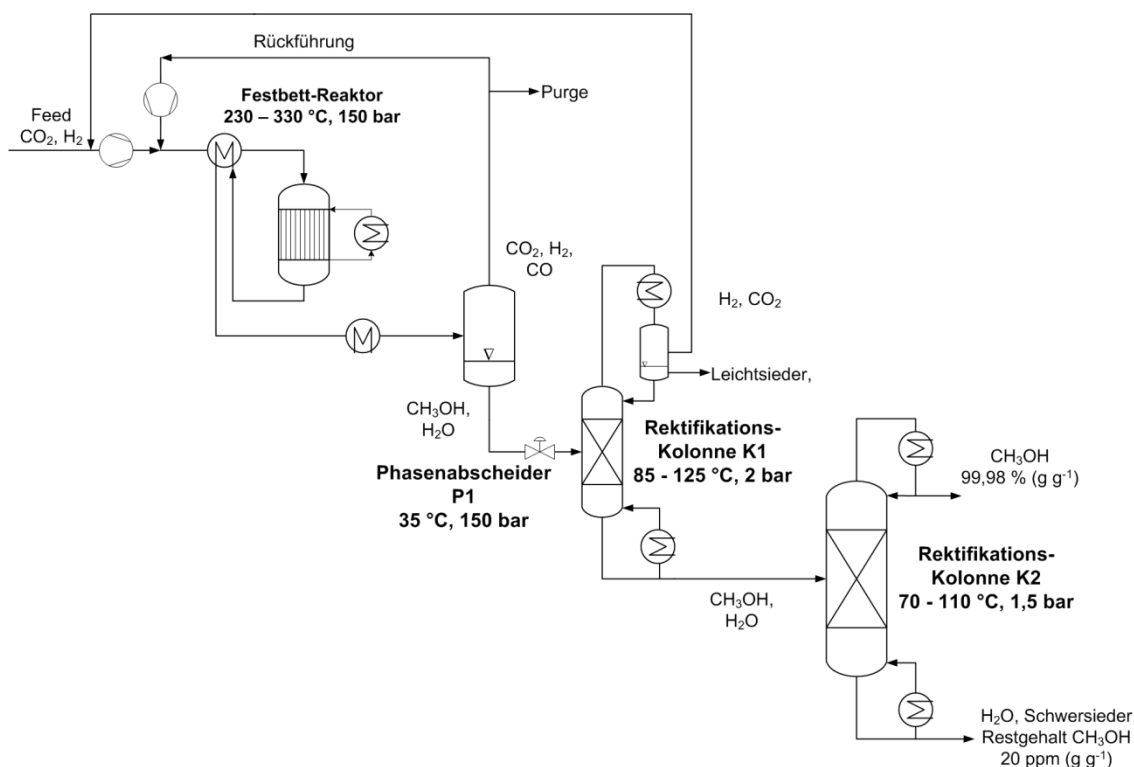


Abbildung 4-36: Vorschlag eines Verfahrenskonzepts für die Synthese von CH_3OH aus CO_2 und H_2 .

Die Auftrennung erfolgt in der zweiten Kolonne (K2) mit 52 Stufen und einem Rücklaufverhältnis von ca. 1,6. Das Kopfprodukt besteht zu 99,98 % (g g^{-1}) aus CH_3OH .

Eine Übersicht der Stoffströme des Verfahrenskonzepts für beide Temperaturen ist in **Tabelle 4-8** und **Tabelle 4-9** aufgeführt. Die Nummerierung der Stoffströme geht aus dem Schema aus **Abbildung 4-37** hervor. Beide Auslegungen (230 und 330 °C) sind an einer Produktionskapazität von 5000 t d^{-1} ausgerichtet und zeigen in der Energiebilanz ähnliche Energieüberschüsse (ca. -230 MW). Die Verfahrensauslegung bei 230 °C zeichnet sich im Vergleich zum Verfahrenskonzept bei 330 °C aufgrund der geringeren Umsätze von CO_2 zu CO durch größere Rückführungsraten aus und arbeitet selektiver. Die größeren Rückführungen führen auch zu größeren Purgeströmen, somit zu Verlust an Wertstoffen, da der Purge nicht verändert wurde.

Tabelle 4-8: Übersicht der Stoffströme des Verfahrenskonzepts in t h⁻¹ bei 330 °C Reaktortemperatur.

	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂	59,5	238,8	-	-	178,9	-	-	-
CO ₂	601,8	1720,4	5,0	0,0	1113,6	5,0	-	-
CH ₃ OH	-	5,2	200,3	199,9	4,5	-	199,6	0,5
H ₂ O	-	1,1	220,3	220,0	1,1	-	-	220,3
CO	-	3167,3	0,9	-	3166,4	0,9	-	-

Tabelle 4-9: Übersicht der Stoffströme des Verfahrenskonzepts in t h⁻¹ bei 230 °C Reaktortemperatur.

	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂	102,4	1311,8	0,0	0,0	1209,4	0,0	0,0	0,0
CO ₂	755,8	9543,3	6,8	0,0	8780,7	6,8	0,0	0,0
CH ₃ OH	0,0	22,1	201,9	202,0	20,3	-	200,6	1,2
H ₂ O	0,0	3,0	117,0	117,3	3,0	-	0,0	117,1
CO	0,0	91,5	0,0	0,0	91,5	-	0,0	0,0

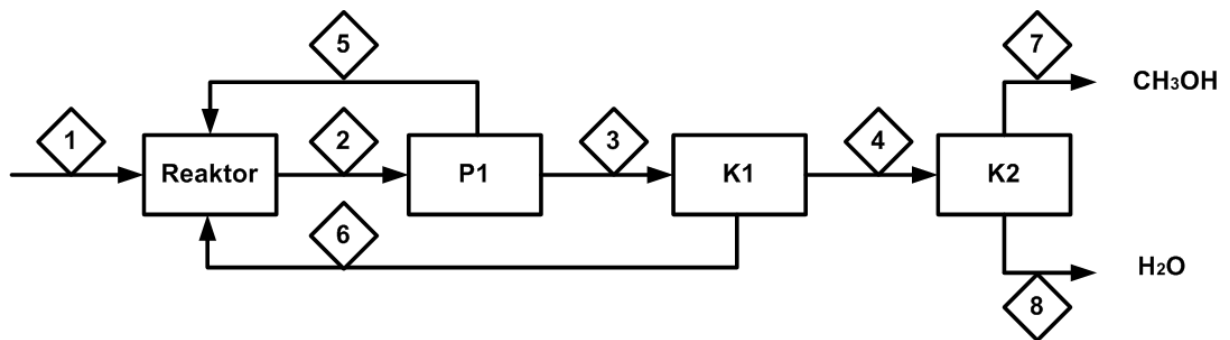


Abbildung 4-37: Schematische Darstellung des Verfahrenskonzepts mit Nummerierung der Stoffströme.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Methanol CH_3OH ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie und ein bedeutender Kraftstoffzusatz. Die konventionelle Synthese wurde anhand von Synthesegas ($\text{H}_2:\text{CO}$, 2:1) entwickelt und im Maßstab von Millionenjahrestonnen auf dem Markt etabliert. Im Zuge der Entsorgungs- und Verwertungsproblematik ist CO_2 für die CH_3OH -Synthese als Ausgangsstoff in den Fokus des Interesses gerückt. CO_2 wird bereits beim etablierten CH_3OH -Prozess in geringen Mengen zugefügt und bietet auch das Potential als Hauptaustauschsstoff verwendet zu werden. Unter Verwendung von Wasserstoff H_2 , gewonnen aus solarer Energie über Photovoltaik oder Windenergiekonverter und anschließender H_2O -Elektrolyse, wäre eine Verbindung zwischen der Verwertung von CO_2 und der Speicherung von regenerativ gewonnener Energie geschaffen. Bei einer ausreichend großen Pufferung der Ausgangsstoffe H_2 und CO_2 wäre eine stabile Produktion von CH_3OH aus CO_2 und H_2 möglich.

Zur Etablierung des Verfahrens, CH_3OH aus H_2 und CO_2 herzustellen, ist ein stabiler und aktiver Katalysator notwendig sowie die genaue Kenntnis des reaktionstechnischen Verhaltens des Katalysesystems.

Das Ziel dieser Arbeit war daher, an einem geeigneten Cu-Zn-Al-Katalysatorsystem einen tieferen Einblick der CH_3OH -Synthese aus CO_2 und H_2 bei 150 bar und zwischen 230 und 380 °C in einer dafür konstruierten Laborversuchsanlage zu gewinnen. Über eine Selektivitätsstudie sowohl anhand einer Temperatur- als auch einer Verweilzeitvariation wurde ein Verständnis des Reaktionsnetzes, bestehend aus Parallelreaktionen, erlangt. Die gewonnenen Erkenntnisse waren die Basis für einen anschließenden Verfahrensvorschlag. Außerdem wurde das Phasen- und Dichteverhalten der Ausgangsstoffe und Produkte untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind im Folgenden aufgeführt.

Modellkatalysatorentwicklung

Zu Beginn der Arbeit wurde ein geeignetes Katalysatorsystem unter einer Vielzahl an Hydrierkatalysatoren ermittelt. Als aktivstes System wurde der klassische $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator identifiziert. In den XRD-Messungen wurden Reflexe an einem gebrauchten Katalysator identifiziert, die einer CuAl_2O_4 oder ZnAl_2O_4 entsprechen. Einige Untersuchungen an einem vereinfachten Modellkatalysator zur Alterungszeit und -temperatur, Fällungsreagenz sowie molare Zusammensetzung wurden durchgeführt, um eine geeignete robuste Präparationsmethode zu finden:

Alterungszeit:	72 h
Alterungs- und Fällungstemperatur:	25 °C
Fällungsmittel:	Na ₂ CO ₃
pH-Wert:	7,0
Molare Zusammensetzung:	60:30:10 (Cu:Zn:Al)

Betrachtung der Thermodynamik und Auswertung der Temperaturvariation

Thermodynamisch betrachtet sind CH₃OH-Ausbeuten bis zu 76 % im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C möglich. Die höchsten CH₃OH-Ausbeuten sind aufgrund der Exothermie der CH₃OH-Synthese bei niedrigen Temperaturen zu erwarten. Als Nebenprodukt entsteht aus der endothermen RWGS-Reaktion immer CO. Die beiden Reaktionen CH₃OH-Synthese und RWGS werden auf unterschiedliche Weise von der Temperatur unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die RWGS-Reaktion kommt ab 300 °C dem thermodynamischen Gleichgewicht sehr nahe und erreicht es nahezu bei 330 °C ($\tau = 1,6$ s). Somit liegt bei der RWGS-Reaktion ab 330 °C ein thermodynamisch begrenztes Reaktionsverhalten vor. Die CH₃OH-Synthese liegt im untersuchten Temperaturbereich in einem vollständig kinetisch kontrollierten Regime vor, da das Gleichgewicht nur zu ≤ 5 % erreicht wird.

Dieser thermodynamisch erzwungene Trend wird auch in den Ergebnissen der Temperaturvariation beobachtet. Die höchste CH₃OH-Selektivität wurde bei den niedrigsten Reaktionstemperaturen gemessen.

Verweilzeitvariation

Die Variation der Verweilzeit lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Umsatz- und Selektivitätsverhalten der CO₂-Reduktion zu CH₃OH und CO durch mehrere Einflussfaktoren (Verweilzeit, H₂:CO₂-Verhältnis) bestimmt ist. Allgemein kann ein Parallelmechanismus konstatiert werden, da die CH₃OH-Synthese und die RWGS-Reaktion in allen Messungen der CO₂-Reduktion koexistierten. CO ist demnach ein unvermeidbares Produkt. Die stetig fallende CH₃OH-Selektivität bei steigender Verweilzeit zeigt eine kinetisch selbstinduzierte Produktinhibierung der CH₃OH-Bildung. Die Betrachtung der Grenzselektivität zeigt, dass die vorliegende CO₂-Reduktion zu CH₃OH und CO parallel verläuft.

Neben Temperatur, der Verweilzeit und dem Katalysator ist das H₂:CO₂-Verhältnis ein Prozessparameter, der die CH₃OH-Selektivität signifikant erhöhen kann. Gleichzeitig führen

eine hohe H_2 -Konzentration aufgrund einer aktiveren CH_3OH -Synthese und kleine Verweilzeiten zu einer kinetischen Unterdrückung der RWGS-Reaktion. Unter Berücksichtigung der vorigen Interpretation unterstützt dieser beobachtete Effekt die Annahme des Parallelmechanismus. Trotz der RWGS-benachteiligenden Prozessbedingungen wurde CO immer gebildet (s. **Abbildung 5-1**).

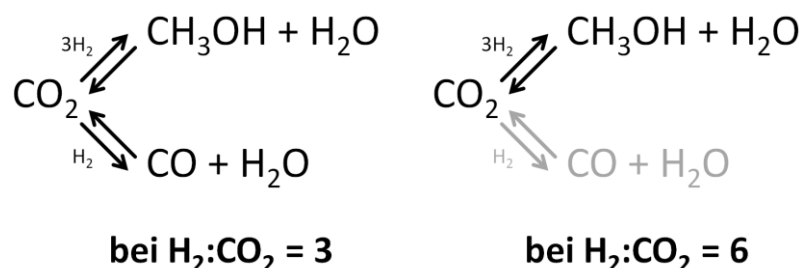


Abbildung 5-1: Übersicht der Reaktionsnetze bei unterschiedlichen $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Verhältnissen.

Phasen- und Dichteverhalten

Die Untersuchung des Phasenverhaltens des Produktstroms kam zum Resultat, dass unter den verwendeten Reaktionsbedingungen der Produktstrom trotz der geringen Löslichkeiten homogen vorliegt und eine gewünschte Kondensation von CH_3OH und H_2O ausblieb. Die Messung der Dichten von CO_2 - H_2 -Gemischen zeigte, dass sich unter den Reaktionsbedingungen das Gemisch nicht ideal verhält. Es werden sowohl eindeutig positive Exzess-Dichten bei höheren CO_2 -Konzentrationen als auch schwach negative Exzess-Dichten bei kleinen CO_2 -Konzentrationen beobachtet. Bei einem stöchiometrischen Ausgangsstoffstrom liegen die relativen Abweichungen von der Idealität im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C zwischen 3 und 11 %. Die Simulationen der Dichteverläufe in Funktion der Temperatur über AspenPlus® über die Zustandsgleichung *Redlich-Kwong-Soave* (RKS) mit der Erweiterung um die Mischungsregel zweiter Ordnung nach *Huron-Vidal* (MHVII) führte zu aussagekräftigen, qualitativ guten Ergebnissen.

Verfahrensauslegung

Die Ergebnisse aus der Untersuchung zu der CO_2 -Hydrierung zu CH_3OH zeigen, dass CH_3OH auch auf Basis von CO_2 und H_2 selektiv hergestellt werden kann, so dass sich an diesen Reaktionsparametern der Verfahrensvorschlag orientiert. Das Verfahrenskonzept sieht eine einstufige Umsetzung des Feeds zu CH_3OH und CO und eine dreistufige Aufarbeitung über eine Kondensation und zwei Rektifikationen vor. Das wässrige Rohmethanol wird bei leichtem

Überdruck (2 bar) in einer ersten Kolonne von den gelösten Gasen und Leichtsiedern und in einer zweiten Kolonne rektifikativ von H₂O und den Schwersiedern abgetrennt.

Im Rahmen dieser Arbeit haben sich neue und vielversprechende Fragestellungen ergeben, die an eine Fortführung dieser Arbeit anknüpfen. Im Folgenden sind die wichtigsten Ansatzpunkte aufgeführt.

Cu-Zn-Al-Katalysator

Das vereinfachte Katalysatorsystem zeigte sich robust gegenüber Veränderung von Präparationsparameter. Die Präparationsmethode für den industriellen Katalysator erfolgt auch über eine Fällungsreaktion der Basiskomponenten mit Hilfe eines basischen Fällungsmittels, allerdings werden die Komponenten nicht gleichzeitig präzipitiert. In Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendete Präparationsmethode bleibt zu evaluieren, ob eine Fällung in zwei Stufen zu aktiveren Katalysatoren aufgrund einer größeren Katalysatoroberfläche und einer besseren Dispersion der Cu-Zn-Kontakte führt. Desweiteren ist der Einfluss von Promotoren wie K, SiO₂ oder B auf die Aktivität und Niedertemperatur-Selektivität zu CH₃OH von Interesse.

Einfluss von CO auf die CH₃OH-Synthese aus CO₂

Eine genaue Kenntnis der Reaktionsschritte am Katalysator ist sowohl von enormer Bedeutung in Hinsicht einer kinetischen Modellierung als auch einer reaktionstechnischen Optimierung des Verfahrens. Eine Dosierung von CO in den CO₂-H₂-Feed fügt sich der zuvor beschriebenen Strategie an und klärt das Verhalten vom verwendeten Katalysatorsystem bei Anwesenheit von CO im Feed, wie es durch eine Rückführung nicht umgesetzter Edukte und des CO käme.

Optimierung des CO₂-Reduktionsprozesses

Für die Intensivierung des Prozesses, CO₂ zu chemischen Zwischenprodukten umzusetzen, unter Zielsetzung zu höheren Umsätzen- und Selektivitäten oder geringerem energetischen Aufwand für den Prozessbetrieb im Vergleich zu konventionellen Produktionsstrategien ist in diesem Fall eine weitere Anstrengung zur *in situ* CH₃OH- und H₂O-Kondensation zwangsläufig notwendig. Einerseits kann dieser Schritt über noch höhere Drücke als 150 bar realisiert werden. Andererseits kann der verwendete Druck dieser Arbeit beibehalten werden, wenn ein Katalysator bei niedrigeren Temperaturen als 230 °C eine ausreichende Performance erzielt.

Dieser Optimierung schließt sich eine Gegenüberstellung der CH_3OH -Synthese aus CO und CO_2 aus Sicht der wirtschaftlichen Effizienz an.

6 Literaturverzeichnis

- [Asb-1991] S. Asbrink, A. Waskowska, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1991**, 3, 8175 - 5180, ICSD# 69758.
- [Ask-1995] T. S. Askgaard, J. K. Nørskov, C. V. Ovesen, *J. Catal.* **1995**, 156, 2, 229 - 242.
- [Asp-8] Aspen[®]-Simulationssoftware Version 8, Aspen Technology Incorporation.
- [Atk-2013] P.W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, **2013**, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [Aus-2009] F. Ausfelder, A. Bazzanella, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 81, 10, 1565 – 1573.
- [Aus-2015] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzelthin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K. Ziegahn, *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung, Übersichtbeitrag des Koordinierungskreises Chemische Energieforschung, Chem. Ing. Techn.*, **2015**, 87, 1 - 2, 17 – 89.
- [Bae-2013] M. Baerns et al, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [Bai-1992] Baiker, *Applied Catalysis A: General*, **1992**, 84, 1, 77 - 102.
- [Ban-2014] A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.*, **2014**, 309, 66 – 70.
- [Bar-1987] J. C. Bart, R. P. A. Sneed, *Catal. Today*, **1987**, 2, 1.
- [Beh-2009] M. Behrens, *J. Catal.*, **2009**, 267, 24 - 29.
- [Beh-2012] M. Behrens, *Science*, **2012**, 336, 6083, 893 - 897.
- [Beh-2013] (Ed. R. Schlögl), M. Behrens, E. Kunkes, *Chemical Energy Storage – Methanol Chemistry*, **2013**, VCH Wiley, Weinheim.
- [Beh-2015] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.*, **2015**, 328, 43 – 48.
- [Beh-2015-1] J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. Consuelo Álvarez Galván, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 3260 – 3270.
- [Beh-2013-2] M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6061- 6068.
- [Ben-2013] J. G. Bennekou, R. H. Venderbosch, J. G. M. Winkelmann, E. Wilbers, D. Assink, K. P. J. Lemmens, H. J. Heeres, *Chem. Eng Sci.*, **2013**, 87, 204 – 208.
- [Ber-1997] A. Bertucco, P. Canu, L. Devetta, A. G. Zwahlen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 7, 36, 2626.
- [Ber-2014] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H. J. Wernicke, *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer Verlag, Heidelberg
-

2014.

- [Bez-2002] K. Bezanethk. G. B. Gombes, F: Dehghani, N. R: Foster, D. L. Tomasko, *J. Chem. Eng. Data.*, **2002**, 47, 161 – 168.
- [Brun-1985] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynamics*, **1985**, 17, 671 – 679.
- [Bul-2008] D. S. Bulgarevicha, Y. Horikawab, T. Sakoc, *J. Supercrit. Fluids*, **2008**, 46, 206 – 210.
- [Cha-1992] K. G. Chanchlani, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *J. Catal.*, **1992**, 136, 59.
- [Cha-1996] J. Zhang, K. A. Connery, J. F. Brennecke, J. E. Chateaufneuf, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 12394 – 12402.
- [Chi-1986] G. C. Chinchin, *Appl. Catal.*, **1986**, 25, 1-2, 101 - 107.
- [Chi-1987] G. C. Chinchin, *Appl. Catal.*, **1987**, 32, 371.
- [Cho-2001] Y. Choi, *Appl. Catal. A*, **2001**, 208, 163 - 167.
- [Chr-1982] J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 12, 3016 – 3021.
- [Cla-1994] B. S. Clausen, J. Schiøtz, L. Gråbæk, *Top. Catal.*, **1994**, 1, 367 - 376.
- [Con-2011] C. Continu, *Diplom-Arbeit*, **2007**, TU Darmstadt.
- [Cun-2012] A.F. Cunha, Y.J. Wu, J.C. Santos, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 13132 - 13143.
- [Dah-1990] S. Dahl, M. L. Michelsen, *AIChE Journal*, **1990**, 26, 12, 1829 – 1836.
- [Dah-1992] S. Dahl, E. A. Macedo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 1195 – 1201.
- [Dav-1989] M. I. Davis, *Thermochimica Acta*, **1990**, 157, 295 – 305.
- [Dit-2006] R. Dittmayer, W. Keim, G. Kreysa, *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 1: Methodische Grundlagen* **2006**, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim, 5. Auflage.
- [Djo-2001] B. D. Djordjević, M. L.J. Kijevčanin, J. P. Orlović, S. P. Šerbanović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2001**, 66, 4, 213 – 236.
- [Dow-1996] W. P. Dow, Y. P. Wang, T. J. Huang, *J. Catal.*, **1996**, 160, 155 – 170.
- [Dow-2000] W. P. Dow, Y. P. Wang, T. J. Huang, *Appl. Catal.*, **2000**, 190, 25.
- [Enb-2014] Homepage der Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, abgerufen am 03.10.2015, www.ag-energiebilanzen.de,
- [Epp-2009] J. Ströhle, A. Lasheras, A. Galloy, B. Epple, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 32, 3, 435 – 442.
- [E-PRTR] Homepage von *European Pollutant Release and Transfer Register E-PRTR*, abgerufen am 14.07.2015, <http://prtr.ec.europa.eu/>
- [Ern-1992] K. H. Ernst, C. T. Campbell, G. Moretti, *J. Catal.*, **1992**, 134, 66.

[Fis-1980]	A. Fischer et al., <i>Proc. Int. Congr. Catal.</i> 7 th , 1980 , 1981, 341.
[Fle-1986]	T. H. Fleisch, R. L. Mieville, <i>J. Catal.</i> , 1986 , 97, 1, 284 - 285.
[FNR-2013]	Homepage der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), abgerufen am 14.07.2015, https://mediathek.fnr.de/ Daten basierend auf BAFA, DVFG, BMF, AGEE-Stat FNR
[Fra-1954]	A. W. Francis, <i>J Phys. Chem.</i> , 1954 , 58, 114, 1099.
[Fra-1978]	E. U. Franck, R. Deul, <i>Faraday Discuss. Che., Soc.</i> , 1978 , 66, 191 – 198.
[Fro-1988]	J. C. Frost, <i>Nature</i> , 1988 , 334, 577.
[Fru-2007]	F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, <i>J. Catal.</i> , 2007 , 249, 185 – 194.
[Fuc-2012]	G. Fuchs, B. Lunz, M. Leuthold, D. U. Sauer, <i>Technologischer Überblick zur Speicherung von Elektrizität Überblick zum Potenzial und zu Perspektiven des Einsatzes elektrischer Speichertechnologien</i> , SEFEP-Studie (deutsche Übersetzung), Smart Energy for Europe Platform, Berlin, 2012 . www.sefep.eu/activities/projects-studies/Ueberblick_Speichertechnologien_SEFEP_deutsch.pdf
[Fuj-1992]	S. Fujita, M. Usui, N. Takezawa, <i>J. Catal.</i> , 1992 , 134, 220.
[Fuj-1995]	S. Fujita, <i>J. Catal.</i> , 1995 , 157, 403 - 413.
[Fuj-1995-2]	S. Fujita et al., <i>Catal. Lett.</i> , 1995 , 34, 1 – 2 , 85 – 92.
[Gai-2016]	R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, <i>J. Catal</i> 2016 , <i>in press</i> , http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.005 .
[Gme-1973]	L. Gmelin, <i>Gmelin Handbuch</i> , 8 th Edition, 1973 , Wiley-VCH, Weinheim.
[Goe-1994]	H. Goehna, P. Koenig, <i>Chem Tech</i> , 1994 , 24, 36 – 39.
[Goo-1987]	R.D. Goodwin, <i>J. Phys. Chem. Ref. Data</i> , 1987 , 16, 4, 36 – 39.
[Gra-1988]	G. H. Graaf, <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 1988 , 43, 12, 3185 - 3195.
[Gra-2011]	L. C. Grabow, M. Mavrikakis, <i>ACS Catal.</i> , 2011 , 1, 365 - 384.
[Gru-2000]	J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, <i>J. Catal.</i> , 2000 , 194, 452 - 460.
[Grü-2012]	R. Grünwald, M. Ragwitz, F. Sensfuß, J. Winkler, <i>Regenerative Energieträger zur Sicherung der Grundlast in der Stromversorgung</i> , TAB Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag, Berlin, 2012 . www.tab-beim-bundestag.de/de/pdf/publikationen/berichte/TAB-Arbeitsbericht-ab147.pdf
[Hau-2004]	B. Haut, V. Halluin, H. B. Armor, <i>Chem. Eng. Process.</i> , 2004 , 43, 979 – 986.

-
-
- | | |
|------------|--|
| [Him-1983] | P. B. Himelfarb, <i>J. Catal.</i> , 1983 , 83, 469. |
| [Hit-1998] | M. G. Hitzler, <i>Org. Process Res. Dev.</i> , 1998 , 3, 2, 137. |
| [Hoc-2014] | E. Hocke, <i>Master-Arbeit – Untersuchung der katalytischen Hydrierung von CO₂ in einem kontinuierlichen Rührkessel</i> , 2014 , TU Darmstadt. |
| [Hol-2007] | A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, <i>Lehrbuch der Anorganischen Chemie</i> , 107. Auflage, 2007 , de Gruyter Verlag, Berlin. |
| [Hou-2001] | G. X. Qi, X. M. Zheng, J. H. Fei, Z. Y. Hou, <i>Catal. Lett.</i> , 2001 , 72, 3- 4, 191 – 196. |
| [Hua-2014] | Y. Huang, S. Wang, A. Tsai, S. Kameoka, <i>Ceramics International</i> , 2014 , 40, 4541 - 4551. |
| [IEA-2014] | International Energy Agency, <i>CO₂ Emissions Overview</i> , 2014 , abgerufen online: www.iea.org/statistics/topics/CO2emissions am 14.07.2015 |
| [IHS-2014] | <i>IHS Global Methanol Report 2014</i> , IHS Inc., 2014 . |
| [IPC-2001] | Intergovernmental Panel on Climate Change, <i>Climate Change 2001 – IPCC Third Assessment Report</i> , 2001 . |
| [IPC-2007] | Intergovernmental Panel on Climate Change, <i>Climate Change 2007 – IPCC Fourth Assessment Report</i> , 2007 . |
| [Jac-1983] | P. Gherardi, O. Ruggeri, F. Trifiro, A. Vaccari, G. Del Piero, G. Manara, B. Notari, <i>Preparation of Catalysts III</i> , G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), <i>Studies in Surface Science and Catalysis</i> , 1983 , 16, 723, Elsevier-Verlag, Amsterdam. |
| [Jou-2002] | S. Jourdan, <i>Dissertation</i> , 2002 , TU Darmstadt. |
| [Jun-2010] | H. Jung, D.-R. Yang, O.-S. Joo, <i>Bull. Korean Chem. Soc.</i> , 2010 , 31, 5, 1241 - 1246. |
| [Jun-2010] | H. Jung, D. R. Yang, O. S. Joo, <i>Bull. Korean Chem. Soc.</i> , 2010 , 31, 5, 1241 – 1246. |
| [Kag-1976] | Y. Kagan, A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, E. V. Slivinskii, A. N. Bashkistrov, I. P. Naumov, I. K. Khludev, S. A. Kudinov, Y. Golovkin, <i>Kinet. Katal.</i> , 1976 , 17, 440. |
| [Kak-1995] | T. Kakumoto, <i>Energy Convers. Mgmt.</i> , 1995 , 36, 661 – 664. |
| [Kak-1997] | T. Kakumoto, T. Watanabe, <i>Catalysis Today</i> , 1997 , 36, 39 – 44. |
| [Kam-2008] | T. Kamitanaka, K. Yamamoto, T. Matsuda, T. Harada, <i>Tetrahedron</i> , 2008 , 64, 5699 – 5702. |
| [Kan-2011] | K. M. Kantchev, <i>Master-Thesis</i> , 2011 , TU Darmstadt. |
-

[Kis-1989]	E.H. Kisi, M.M. Elcombe, <i>Acta Cryst.</i> , 1989 , C45, 1867 - 1870, ICSD # 67454.
[Kle-2011]	A. de Klerk, <i>Fischer-Tropsch-Refining</i> , Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011 .
[Kli-1982-1]	K. Klier, <i>Adv. Catal.</i> , 1982 , 31, 243- 313.
[Kli-1982-2]	K. Klier, <i>J. Catal.</i> , 1982 , 74, 2, 343 - 360.
[Kli-1984]	K. Klier, <i>Appl. Surf. Sci.</i> , 1984 , 19, 1 - 4, 267 - 297.
[Kon-1980]	P. H. Konynenburg, R. L. Scott, <i>Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Science</i> , 1980 , 298, 1442, 495 – 540.
[Krä-1996]	A. Krämer, <i>Doktorarbeit</i> , 2001 , TU Darmstadt.
[Kuc-1987]	M. Kuczynski, M. H. Oyevaar, R. T. Pieters, K. R. Westerterp, <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 1987 , 42, 1887 – 1898.
[Kuz-1982]	V. D. Kuznetsov, F. S. Shub, M. I. Temkin, <i>Kinet. Katal.</i> , 1982 , 23, 932.
[Lee-1993]	J. S. Lee, K. H. Lee, S. Y. Lee, Y. K. Kim, <i>J. Catal.</i> , 1993 , 144, 414 – 424.
[Leu-1991]	A.-D. Dong, S. Y.-K. Chung, D. B. Robinson, <i>J. Chem. Thermodynamics</i> , 1991 , 23, 979 – 985.
[Li-1996]	J. L. Li, T. Inui, <i>Appl. Catal. A.</i> , 1996 , 137, 105 – 117.
[Liu-1985]	G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H. H. Kung, <i>J. Catal.</i> , 1985 , 96, 251.
[Mav-2011]	L. C. Grabov, M. Mavrikakis, <i>ACS Catal.</i> , 2011 , 1, 365 – 384.
[Mey-1981]	H. Meyer, H. Müller-Buschbaum, <i>Monatshefte für Chemie</i> , 1981 , 112, 51 - 57, ICSD # 100355.
[Mic-2009]	G. Michalik, <i>Doktorarbeit</i> , 2009 , TU Darmstadt.
[MMS-2013]	MMSA, Methanol Market Services Asia Pte Ltd, <i>Global Methanol Supply and Demand</i> , 2013 .
[Mok-2012]	C. Mokou, <i>Master-Arbeit – Katalytische Umsetzung von H₂ in überkritischem CO₂</i> , 2012 , TU Darmstadt.
[Nak-1990]	J. Nakamura, J. M. Canmpbell, C. T. Campbell, <i>J. Chem. Soc. Faraday Trans.</i> , 1990 , 86, 2725.
[Neo-1992]	S. G. Neophytides, A. J. Marchi, G. F. and Froment, <i>Appl. Catal.</i> , 1992 , 86, 45.
[Nie-2008]	(Editor: G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth, J. Weitkamp), J. B. Hansen, E. H. Nielsen, <i>Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 8 Kap. 13.13</i> , 2008 , 2. Auflage, Wiley VCH, Weinheim.
[NIST]	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , www.nist.com .
[Noa-2014]	E. Dlugokencky, P. Tans, NOAA/ESRL, U.S. Department of Commerce,

	National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory, abgerufen online www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ am 14.07.2015.
[Ola-2012]	G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, <i>Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy</i> , Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2012.
[Ota-2008]	Y. Takebayashi, H. Hotta, A. Shono, S. Yoda, T. Furuya, K. Otake, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2008 , 47, 704 – 709.
[Pla-2007]	L. Plass, S. Reimelt, <i>Chem. Ing. Tech.</i> , 2007 , 79, 5, 561 – 568.
[Pol-2000]	B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, <i>The properties of gases and liquids</i> , 2000 , 5. Auflage, McGraw-Hill Verlag, New York.
[Pol-2005]	J. Ke, P. J. King, M. W. George, M. Poliakov, <i>Anal. Chem.</i> , 2005 , 77, 85 – 92.
[Pon-1992]	V. Ponc, <i>Surf. Sci.</i> , 1992 , 272, 111.
[Pos-2009]	<i>Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von CO₂</i> , DECHEMA und VCI, 2009 .
[Red-1984]	O. Redlich, A. T. Kister, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 1948 , 40, 2, 345 - 34.
[Ren-1993]	Z. X. Ren, J. Wang, L. J. Jia, D. S. Lu, <i>Appl. Catal. A</i> , 1993F , <i>106</i> , 1.
[Reu-1993]	K. M. de Reuck, R. J. B. Craven, <i>Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12</i> , 1993 , IUPAC, Lackwell Scientific Publications, London.
[Reu-2003]	P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, K. Asamic, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, <i>Catal. Commun.</i> , 2003 , 4, 461 – 464.
[Roh-2013]	B. Tidona, C. Koppold, A. Bansode, A. Urakawa, P. R. von Rohr, <i>J. Supercrit. F.</i> , 2013 , 78, 70 – 77.
[Ros-2008]	I. M. Klotz, R. M. Rosenberg, <i>Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods</i> , 2008 , 7. Auflage, Wiley-Verlag, Weinheim.
[Roz-1975]	A. Y. Rozovskii, Y. Kagan, G. I. Lin, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, L. G. Liberov, A. N. Bashkirov, <i>Kinet. Katal.</i> , 1975 , 16, 810.
[Roz-1976]	A. Y. Rozovskii, Y. Kagan, G. I. Lin, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, L. G. Liberov, A. N. Bashkirov, <i>Kinet. Katal.</i> , 1976 , 17, 1314.
[Roz-1977]	A. Y. Rozovskii, Y. Kagan, G. I. Lin, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, L. G. Liberov, A. N. Bashkirov, <i>Kinet. Katal.</i> , 1977 , 18, 691.
[Roz-1980]	A. Y. Rozovskii, <i>Kinet. Katal.</i> , 1980 , 21, 97.
[Roz-1989]	A. Rozovskii, Ya., <i>Russ. Chem. Rev.</i> , 1989 , 58, 41.
[RWE]	Homepage RWE Power AG, abgerufen am 14.07.2015: http://www.rwe.com/web/cms/de/60110/rwe-power-

	ag/standorte/braunkohle/kw-neurath/
[Sah-1998]	M. Sahibzada, I. S. Metcalfe, D. Chadwick, <i>J. Catal.</i> , 1998 , 174, 2, 111 - 118.
[Sai-1998]	J. Wu, S. Luo, J. Toyir, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, <i>Catalysis Today</i> , 1998 , 45, 215 - 220.
[San-2013]	Y. Sanchez-Vincente, T. C. Drage, M. Poliakoff, J. Ke, M. W. George, <i>Int. J. Greenhouse Gas Control</i> , 2013 , 13, 78 – 86.
[Shi-2000]	N. Hiyoshi, E. Mine, C. V. Rode, O. Sato, M. Shirai, <i>Applied Catalysis A: General</i> , 2006 , 310, 194 - 198.
[Skr-1991]	J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz, <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 1991 , 46, 2809.
[Spa-2013-1]	F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri, L. Spadaro, <i>J. Catal.</i> , 2013 , 300, 141 – 151.
[Spa-2013-2]	F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafrana, G. Trunfio, F. Frusterie, L. Spadaro, <i>Catal.Today</i> , 2013 , 210, 39 – 46.
[Swa-2015]	E. Schwab, A. Milanov, S. A. Schunk, A. Behrens, N. Schödel, <i>Chem. Ing. Tech.</i> , 2015 , 87, 4, 347 - 353.
[Toe-1963]	K. Toeheide, E. U. Franck, <i>Z. Phys. Chem. (Frankfurt)</i> , 1963 , 37, 387.
[Top-1997]	H. Topsøe, C. V. Ovesen, B. S. Clausen, <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> , 1997 , 109, 121 - 139.
[Top-1999-1]	N. Y. Topsøe, H. Topsøe, <i>J. Mol. Catal. A</i> , 1999 , 141, 95 - 105.
[Top-1999-2]	N. Y. Topsøe, H. Topsøe, <i>Top. Catal.</i> , 1999 , 8, 267 - 270.
[Tsa-1981]	C. Y. Tsang, <i>Chem. Eng. Sci.</i> , 1981 , 36, 993 – 1000.
[Ull-2012]	J. Ott et al., <i>Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, chapter Methanol</i> , Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012 .
[Ura-2013]	A. Bansode, B. Tidona, P. Rohr, A. Urakawa, <i>Catal. Sci. Technol.</i> , 3 , 767 - 778.
[Van-1996]	K. M. Vanden Bussche, G. F. Froment, <i>J. Catal.</i> , 1996 , 161, 1, 1 - 10.
[VDE-2008]	<i>Energiespeicher im Stromversorgungssystemen mit hohem Anteil erneuerbarer Energieträger</i> , VDE Studie, VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., Frankfurt, 2008 .
[Vog-2007]	A. Kruse, H. Vogel, <i>Chemie Ingenieur Technik</i> , 2007 , 79, 6, 707 – 720.
[Vog-2012]	G. H. Vogel, <i>Akku voll – Von Solarenergie über Solarwasserstoff zu Solar-Fuels</i> , <i>Eta Green</i> , 2012 , 4, 25 - 26.
[Vog-2014]	G. H. Vogel, <i>Chem. Ing. Tech.</i> , 2014 , 86, 12, 2135 - 2149.
[War-1994]	J.C. Waerenborgh, M.O. Figueiredo, J.M.P. Cabral, L.C.J. Pereira, <i>J. Sol. Stat. Chem.</i> , 1994 , 111, 300 - 309, ICSD # 75098.

-
- [Wau-1988] M. Bowker, R. A. Hadden, H. Houghton, J. N. K. Hyland, K. C. Waugh, *J. Catal.*, **1988**, 109, 263.
- [Wau-1992] K. C. Waugh, *Catal. Today*, **1992**, 15, 51 - 75.
- [Wau-2012] K. Waugh, *Catal. Lett.*, **2012**, 142, 1153 – 1166.
- [Wen-2014] H. Wendt, G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.*, **2014**, 86, 1 - 2, 144 - 148.
- [Wes-1989] K. R. Westerterp, M. Kuczynski, C. H. M. Kamphuis, *Ind. Eng. Chem Res.*, **1989**, 51, 12233 - 12243.
- [Xin-2007] Y. Xing, Z. Liu, S.L. Suib, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4820 – 4826.
- [Yos-1996] J. Yoshihara, J. Campbell, *J. Catal.*, **1996**, 161, 2, 776 - 782.
- [Yua-1996] Y. Gao, Y. F. Shi, Z. N. Zhu, W. K. Yuan, *3rd Int. Symposium on High-Pressure Chemical Engineering*, **1996**, Erlangen, Germany.
-

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\dot{n}_i, \dot{n}_{i,0}$	Stoffmengenstrom der Komponente i (0 = vor Reaktion)	mol h ⁻¹
\dot{V}_{Ein}	Eingangs-/Feedvolumenstrom	L min ⁻¹
\dot{V}_{sp}	Spezifischer Volumenstrom	mL g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹
ΔG_R^0	Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔH_R^{250}	Reaktionsenthalpie bei 250 °C	kJ mol ⁻¹
ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔH_V^0	Standardverbrennungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
$a(T)$	temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter	K
A, A^*	Anpassungsparameter für Dichteausswertung	kg m ⁻³ s ⁻²
a, a_{ib}, a_{ij}	attraktiver Parameter der reinen Komponente i und der binären Mischung aus i und j	Pa m ⁶ mol ⁻²
A_i	Ausbeute der Komponente i	%
A_1, A_2, A_3, A_4	Redlich-Kister-Koeffizient	mol L ⁻¹
a_{Mix}	Wechselwirkungsparameter der Mischung	
B, B^*	Anpassungsparameter für Dichteausswertung	kg m ⁻³
b, b_{ii}	Eigenvolumen der reinen Komponente i	m ³ mol ⁻¹
c_i	Konzentration der Komponente i	mol L ⁻¹
d_a, d_i	Außen- und Innendurchmesser	mm
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
G_0^E	Exzess-Gibbs-Enthalpie bei 0 bar	
G^E	Exzess-Gibbs-Enthalpie	kJ mol ⁻¹
$GHSV$	Gas Hourly Space Velocity	h ⁻¹
K	dimensionslose Gleichgewichtskonstante	-
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion i	
k_{ij}	binärer Parameter	-
K_p	dimensionslose Gleichgewichtskonstante (Druck)	-
L	Reaktorlänge	cm
m_i, \dot{m}_i	Masse und Massenstrom der Komponente i	g, g min ⁻¹
M_i	molare Masse der Komponente i	g mol ⁻¹

n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
p, p°	(Reaktions-)druck, Standard-Druck	bar, MPa
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_{kr}, p_{tr}	kritischer Druck, Druck am Tripel-Punkt	bar, MPa
p_s	Sättigungsdampfdruck	bar
q_1, q_2	Anpassungsparameter für MHVII	-
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
\bar{r}	Reduktionsgrad	%
r_i	mittlere Reaktionsrate der Komponente i	mol kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹
R_k	Korrelationskoeffizient	-
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute einer Komponente	kg kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹
S, S_i	Selektivität der Komponente i	%
T	Celsius-Temperatur	°C
t_{Int}	Zeitintervall zur Mittelwertbildung der Dicheauswertung	s
t_{Kond}	Kondensationszeit	min
T_{kr}	kritische Temperatur	°C
t_{Krit}	Zeitkriterium für Periodenkriterium	s
T_r	Reduzierte Temperatur	-
t_R	Retentionszeit	min
$t_{Reaktion}$	Reaktionszeit im Batchreaktor	min
$T_{Reaktion}$	Reaktionstemperatur im Batch-Reaktor	°C
t_{Red}	Reduktionszeit	h
T_{Red}	Reduktionstemperatur im Batch-Reaktor	°C
U, U_i	Umsatz der Komponente i	%
V	Volumen	mL
\dot{V}_{sp}	Spezifischer Volumenstrom unter Normbedingungen	NmL g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹
V_i^E	Exzess-Volumen der Komponente i	L mol ⁻¹
V_{Fest}	Feststoffvolumen des Katalysators	L
V_{Frei}	Freivolumen der Katalysatorschüttung	mL
V_m	molares Volumen	L mol ⁻¹
V_R	Reaktorvolumen	mL
w_i	Gewichtsanteil der Komponente i	g g ⁻¹
x_i	Stoffmengenanteil der flüssigen Phase	mol mol ⁻¹
y_i	Stoffmengenanteil der Dampfphase	mol mol ⁻¹

z_i	Stoffmengenanteil (für die flüssige Phase (x_i) bzw. Dampfphase (y_i))	mol mol^{-1}
$\tau_O, \tau_{O,Krit}$	Oszillationsperiode, Periodenkriterium der Komponente i für Dichteausswertung	ns

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
ν	IR-Schwingungsmodus	-
Δ	Differenz einer Größe	-
α_{Mix}	Wechselwirkungsparameter der Mischung	-
β_i	Quotient der experimentellen und simulierten Gleichgewichtskonstante der Komponente i	-
ε	Porosität	mL mL^{-1}
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ρ_i^E	Exzess-Dichte der Komponente i	kg m^{-3}
ρ_{kr}	kritische Dichte	kg m^{-3}
$\rho_{Schütt}$	Schüttdichte des Katalysators	kg m^{-3}
ρ, ρ_i	Dichte, Dichte der Komponente i	kg m^{-3}
σ	Standardabweichung	[Einheit der Messwerte]
τ	Verweilzeit	s
τ_O	Oszillationsdauer	ns
ω_i	azentrischer Faktor der Komponente i	-

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
äq	Äquivalent
BASF SE	Badische Anilin- und Sodafabrik Société Européenne
BET	Stickstoff-Physisorption Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Stickstoff-Physisorption nach Barrett, Joyner und Halenda
C_2H_6	Ethan
C_3H_4	Propin

C ₃ H ₆	Propen
C ₃ H ₈	Propan
C ₄ H ₁₀	Butan
C ₆ H ₆	Benzol
CCS	<i>carbon capture and storage</i>
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-Propanol
CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> , kontinuierlich gerührter Kesselreaktor
CZA	Standard Kupfer-Zink-Aluminiumoxid-Katalysator dieser Arbeit
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethylether
DRIFTS	<i>diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i>
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenzielle Thermogravimetrie
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersive Röntgenspektroskopie
E-EPRT	<i>european pollutant release and transfert register</i>
EOR	<i>enhanced oil recovery</i>
EOS	<i>equation of state</i>
eq	<i>equilibrium</i> , Gleichgewicht
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
exp	Experimentell bestimmte Größe
FTIR	<i>fourier transform infrared spectroscopy</i>
G, g	Gasphase
gbS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt
ges	gesamt
GTL	<i>gas-to-liquid</i>
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HCOOH	Ameisensäure
HCV	Wasserstoff-Kohlendioxid-Verhältnis, H ₂ :CO ₂ -Verhältnis

<i>HPLC</i>	<i>high-performance liquid chromatography</i>
HREM	Hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie
<i>ICI</i>	<i>Imperial Chemical Industries</i>
<i>ICP</i>	<i>inductively coupled plasma</i>
<i>ISCD</i>	<i>identified inorganic crystal structures</i>
Kat	Katalysator
KEP	Kritischer Endpunkt
l, fl	Flüssigphase
LV	Phasengrenze flüssig - gasförmig
max	Maximaler Wert einer Größe
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MHVII, MHV-II	Mischungsregel zweiter Ordnung nach <i>Huron-Vidal</i>
mix	Mischung
MS	Methanol-Synthese, CH ₃ OH-Synthese
<i>MTA</i>	<i>Methanol-to-aromatics</i>
MTBE, CH ₃ OC(CH ₃) ₃	Methyl-tertiär-butylether
<i>MTG</i>	<i>Methanol-to-gasoline</i>
<i>MTO</i>	<i>Methanol-to-olefins</i>
N	Normgröße
<i>NIST</i>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<i>NRTL</i>	<i>Non-Random-Two-Liquid-Modell</i>
OFL	Optische Führungslinie
OZ	Oktanzahl
PFR	Rohrreaktor, <i>plug flow reactor</i>
RI	<i>refraction index</i> , Brechungsindex
<i>RKS</i>	<i>Redlich-Kwong-Soave</i>
RWE AG	Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG
<i>RWGS</i>	<i>reverse water gas shift</i>
<i>SATP</i>	<i>standard ambient temperature and pressure</i> , Standard-Raumbedingungen
<i>SMSI</i>	<i>strong metall support interaction</i>
STP	Druck- und Temperaturreferenz für Standardbedingungen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
<i>UNIFAC</i>	<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients</i>

USA	<i>United States of America</i> , Vereinigte Staaten von Amerika
WGS	<i>water gas shift</i>
WN	Werkstoffnummer
WT	Wärmetauscher
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgenbeugung
ZSM-5	<i>Zeolith Socony Mobil-5</i>

8 Chemikalienübersicht

Tabelle 8-1: Chemikalienliste verwendeter Substanzen und Produkte.

Chemikalie	Summenformel	Molare Masse / / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Hersteller
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	375,13	99+	Acros Organics
Ameisensäure	HCOOH	46,02	99+	Acros Organics
Ammoniumcarbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃	96,09	99+	Acros Organics
Essigsäureisopropyl- ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,13	99+	Acros Organics
Industrieller CH ₃ OH- Katalysator				AlfaAesar
<i>iso</i> -Propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	99+	Acros Organics
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	138,21	99+	Acros Organics
Kohlendioxid	CO ₂	44,01	99,995	Westfalen AG
Kupfernitrat Trihydrat	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	241,6	99	Acros Organics
Methanol	CH ₃ OH	32,04	99+	Acros Organics
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	105,99	99+	Acros Organics
Schwefelsäure 1M	H ₂ SO ₄	98,08		Applichem
Wasserstoff	H ₂	2,02	99,999	Air Liquid AG und Linde AG
Zinknitrat Hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	297,44	98	Acros Organics

9 Anhang

9.1 Dichten der H₂-CO₂-Gemische

Tabelle 9-1: Experimentelle Werte der gemessenen H₂-CO₂-Dichten bei 150 bar, Reinstoffdichten aus NIST entnommen.

x _{CO₂}	0	0,07	0,14	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
HCV	∞	13,3	6	3	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0
Temp. / °C	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³
200	7,2376	17,36	25,18	42,85	122,12	153,22	157,00	163,40	174,97	189,66
220	7	16,35	23,33	40,60	115,02	143,77	146,09	154,11	164,20	177,48
240	6,702	15,56	22,18	39,65	109,97	136,24	137,36	145,58	155,17	167,16
260	6,4631	15,08	21,43	38,76	105,07	128,71	129,21	136,80	146,48	158,26
280	6,2408	14,06	21,03	37,82	101,55	121,48	123,05	129,91	139,03	150,47
320	5,8	13,65	20,10	33,73	91,68	110,98	112,89	118,16	126,18	137,4
340	5,7	13,56	19,66	34,01	89,69	105,91	108,74	113,75	120,38	131,83
360	5,5	13,03	19,30	33,26	86,61	102,10	104,41	109,19	116,02	126,78
380	5,3223	13,63	18,80	32,27	84,77	98,11	100,79	105,66	111,42	122,16
400	5,1747	12,73	18,91	31,86	82,91	95,47	97,42	102,54	106,83	117,91

Tabelle 9-2: Berechnete H₂-CO₂-Dichten bei einer idealen Mischung unter Verwendung der realen Reinstoffdaten bei 150 bar.

x _{CO₂}	0	0,07	0,14	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
HCV	∞	13,3	6	3	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0
Temp. / °C	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³
200	7,2376	18,0	29,5	46,9	90,1	108,3	127,6	147,6	168,4	189,66
220	7	17,4	28,4	45,0	85,9	102,9	120,7	139,1	158,2	177,48
240	6,702	16,6	27,1	42,9	81,6	97,6	114,3	131,5	149,2	167,16
260	6,4631	16,0	26,1	41,2	78,0	93,1	108,9	125,0	141,6	158,26
280	6,2408	15,4	25,2	39,7	74,8	89,1	104,0	119,3	134,8	150,47
320	5,8	14,3	23,3	36,7	68,9	82,0	95,5	109,3	123,4	137,4
340	5,7	14,1	22,8	35,9	66,9	79,5	92,4	105,4	118,7	131,83
360	5,5	13,6	22,0	34,6	64,5	76,5	88,9	101,5	114,2	126,78
380	5,3223	13,1	21,3	33,4	62,3	73,9	85,8	97,8	110,0	122,16
400	5,1747	12,7	20,7	32,5	60,3	71,5	83,0	94,6	106,3	117,91

Tabelle 9-3: Berechnete H₂-CO₂-Dichten über die ideale Gasgleichung bei 150 bar.

x _{CO₂}	0	0,07	0,14	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
HCV	∞	13,3	6	3	1	0,67	0,43	0,25	0,11	0
Temp. / °C	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³	Dichte / kg m ⁻³
200	7,7	18,9	30,6	47,7	87,8	103,6	119,7	135,8	151,9	167,8
220	7,4	18,1	29,3	45,8	84,2	99,4	114,8	130,3	145,8	161,0
240	7,1	17,4	28,2	44,0	80,9	95,5	110,3	125,2	140,1	154,7
260	6,8	16,8	27,1	42,3	77,9	91,9	106,2	120,5	134,8	148,9
280	6,6	16,2	26,1	40,8	75,1	88,6	102,4	116,2	130,0	143,5
320	6,1	15,1	24,4	38,1	70,0	82,6	95,5	108,3	121,2	133,9
340	5,9	14,6	23,6	36,8	67,7	79,9	92,3	104,8	117,3	129,5
360	5,7	14,1	22,8	35,7	65,6	77,4	89,4	101,5	113,5	125,4
380	5,6	13,7	22,1	34,6	63,6	75,0	86,7	98,4	110,1	121,6
400	5,4	13,3	21,5	33,5	61,7	72,8	84,1	95,4	106,8	118,0

Dichte H₂ unter STP-Bedingungen: 8,9885 10⁻⁵ g mL⁻¹

Dichte CO₂ unter STP-Bedingungen: 1,9768 10⁻³ g mL⁻¹

9.2 Koeffizienten der *Redlich-Kister*-Anpassung für H₂-CO₂-Gemische

Tabelle 9-4: *Redlich-Kister*-Koeffizienten zur Anpassung der Exzess-Volumina der H₂:CO₂-Mischungen bei 150 bar.

Temperatur / °C	<i>Redlich-Kister</i> -Konstanten / mol L ⁻¹				
	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
200	-0,2740	-0,3847	1,3583	0,2158	-1,2547
220	-0,2805	-0,3869	1,4515	0,0837	-1,2440
240	-0,3035	-0,3335	1,4668	-0,0518	-1,1768
260	-0,3185	-0,2925	1,5059	-0,1060	-1,1934
280	-0,3336	-0,2159	1,4033	-0,2758	-0,9020
320	-0,3356	-0,4090	1,6881	0,1793	-1,4999
340	-0,3500	-0,3399	1,6209	0,0997	-1,3564
360	-0,3671	-0,3036	1,6042	0,0539	-1,3094
380	-0,3866	-0,2368	1,5050	-0,1523	-0,9417
400	-0,4059	-0,3254	1,6956	0,2691	-1,5432

Summe der Fehlerquadrate: 0,00195.

9.3 Charakteristischen Größen

Tabelle 9-5: Übersicht aller charakteristischen Größen (Umsatz, Ausbeute, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) für $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$ ($p = 150 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 1,0 \text{ g}$, PFR, CZA).

Temperatur / °C	Verweilzeit / s	Umsatz CO_2 / %	Selektivität CH_3OH / %	Selektivität CO / %	Ausbeute CH_3OH / %	Ausbeute CO / %	$\text{H}_2:\text{CO}_2$ / mol mol^{-1}	RZA CH_3OH $\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	RZA CO $\text{kg}_{\text{CO}} \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
230	2,1	2,1	73,7	26,3	1,5	0,5	3	0,64	0,2
230	1,6	3,0	66,7	33,3	2,0	1,0	3	1,1	0,5
230	1,3	2,9	66,8	33,2	2,0	1,0	3	1,3	0,6
230	1,1	3,0	63,6	36,4	1,9	1,1	3	1,6	0,8
230	0,8	2,4	59,0	41,0	1,4	1,0	3	1,6	1,0
230	0,5	2,1	67,5	32,5	1,4	0,7	3	2,4	1,0
240	2,2	6,0	53,1	46,9	3,2	2,8	3	1,3	1,0
240	1,6	5,7	50,1	49,9	2,8	2,8	3	1,6	1,4
240	1,3	5,1	52,0	48,0	2,6	2,4	3	1,7	1,4
240	1,1	3,8	65,1	34,9	2,5	1,3	3	2,1	1,0
240	0,8	3,6	65,3	34,7	2,3	1,2	3	2,6	1,2
240	0,5	2,6	65,9	34,1	1,7	0,9	3	2,8	1,3
250	2,2	6,6	53,2	46,8	3,5	3,1	3	1,4	1,1
250	1,6	7,4	53,3	46,7	3,9	3,4	3	2,1	1,6
250	1,3	7,3	56,4	43,6	4,1	3,2	3	2,7	1,8
250	1,1	5,5	58,9	41,1	3,3	2,3	3	2,6	1,6
250	0,8	4,5	57,2	42,8	2,6	1,9	3	2,8	1,8
250	0,5	3,4	67,7	32,3	2,3	1,1	3	3,7	1,5
260	2,1	11,4	42,9	57,1	4,9	6,5	3	2,0	2,3
260	1,7	9,3	44,9	55,1	4,2	5,1	3	2,2	2,3
260	1,4	9,3	61,3	38,7	5,7	3,6	3	3,6	2,0
260	1,1	9,0	58,2	41,8	5,2	3,8	3	4,1	2,6
260	0,8	7,6	61,7	38,3	4,7	2,9	3	5,0	2,7
260	0,5	6,0	66,5	33,5	4,0	2,0	3	6,3	2,8
270	2,2	9,6	40,9	59,1	3,9	5,7	3	1,5	1,9
270	1,6	14,4	39,5	60,5	5,7	8,7	3	3,0	4,0
270	1,4	12,4	45,1	54,9	5,6	6,8	3	3,4	3,6
270	1,1	12,4	50,1	49,9	6,2	6,2	3	4,9	4,2
270	0,8	9,6	51,3	48,7	4,9	4,7	3	5,2	4,3
270	0,5	7,4	61,1	38,9	4,5	2,9	3	7,0	3,9
280	2,2	18,3	33,0	67,0	6,0	12,2	3	2,3	4,1
280	1,7	17,3	35,2	64,8	6,1	11,2	3	3,1	4,9
280	1,4	15,5	38,3	61,7	5,9	9,5	3	3,6	5,1
280	1,1	15,9	41,3	58,7	6,6	9,3	3	5,0	6,2
280	0,8	11,0	47,6	52,4	5,2	5,8	3	5,3	5,1
280	0,6	8,4	57,4	42,6	4,8	3,6	3	7,3	4,8
300	2,2	39,8	22,3	77,7	8,9	30,9	3	3,3	9,9
300	1,6	22,3	28,5	71,5	6,4	16,0	3	3,1	6,7
300	1,3	25,4	28,2	71,8	7,2	18,2	3	4,3	9,5
300	1,1	17,4	31,5	68,5	5,5	11,9	3	4,0	7,6
300	0,7	17,5	31,4	68,6	5,5	12,0	3	6,2	11,9
300	0,5	14,8	35,8	64,2	5,3	9,5	3	7,8	12,2
330	2,2	27,5	28,0	72,0	7,7	19,8	3	2,7	6,0
330	1,6	31,3	31,9	68,1	10,0	21,3	3	4,6	8,6
330	1,3	30,3	31,3	68,7	9,5	20,8	3	5,3	10,1
330	1,1	28,5	33,9	66,1	9,6	18,8	3	6,7	11,4
330	0,8	25,1	38,1	61,9	9,6	15,5	3	9,0	12,7
330	0,5	21,7	43,6	56,4	9,5	12,3	3	13,2	14,9

Tabelle 9-6: Übersicht aller charakteristischen Größen (Umsatz, Ausbeute, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) für $H_2:CO_2 = 6:1$ ($p = 150$ bar, $m_{Kat} = 1,0$ g, PFR, CZA).

Temperatur / °C	Verweilzeit / s	Umsatz CO ₂ / %	Selektivität CH ₃ OH / %	Selektivität CO / %	Ausbeute CH ₃ OH / %	Ausbeute CO / %	H ₂ :CO ₂ / mol mol ⁻¹	RZA CH ₃ OH kg _{CH₃OH} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹	RZA CO kg _{CO} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹
230	1,9	9,4	70,6	29,4	6,7	2,8	6	1,6	0,6
230	1,4	9,4	68,9	31,1	6,5	2,9	6	2,0	0,8
230	1,2	8,2	65,3	34,7	5,4	2,8	6	2,1	1,0
230	0,9	7,1	70,5	29,5	5,0	2,1	6	2,4	0,9
230	0,7	5,9	68,7	31,3	4,0	1,8	6	2,6	1,0
230	0,5	4,3	83,0	17,0	3,5	0,7	6	3,4	0,6
250	1,9	9,4	47,9	52,1	4,5	4,9	6	1,1	1,0
250	1,4	9,4	50,3	49,7	4,7	4,7	6	1,5	1,3
250	1,2	7,8	57,6	42,4	4,5	3,3	6	1,7	1,1
250	0,9	6,6	60,7	39,3	4,0	2,6	6	1,9	1,1
250	0,7	5,6	64,6	35,4	3,6	2,0	6	2,2	1,1
250	0,5	4,2	81,7	18,3	3,4	0,8	6	3,1	0,6
260	2,0	12,0	52,1	47,9	6,3	5,8	6	1,4	1,1
260	1,5	11,6	52,0	48,0	6,0	5,6	6	1,8	1,4
260	1,2	9,3	56,2	43,8	5,2	4,1	6	1,9	1,3
260	1,0	8,2	62,1	37,9	5,1	3,1	6	2,3	1,2
260	0,7	6,5	64,7	35,3	4,2	2,3	6	2,5	1,2
260	0,5	5,0	69,6	30,4	3,5	1,5	6	3,1	1,2
270	1,9	15,4	43,3	56,7	6,7	8,7	6	1,4	1,6
270	1,4	14,9	45,2	54,8	6,7	8,2	6	2,0	2,1
270	1,2	13,6	47,1	52,9	6,4	7,2	6	2,2	2,2
270	1,0	10,8	55,9	44,1	6,0	4,8	6	2,7	1,8
270	0,7	10,2	51,7	48,3	5,3	4,9	6	3,1	2,5
270	0,5	7,3	66,4	33,6	4,9	2,5	6	4,3	1,9

Tabelle 9-7: Übersicht aller charakteristischen Größen (Umsatz, Ausbeute, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) für $H_2:CO_2 = 3:1$ ($p = 150$ bar, $m_{Kat} = 116,9$ g, 1"-PFR, industrieller Katalysator).

Temperatur / °C	Verweilzeit / s	Umsatz CO ₂ / %	Selektivität CH ₃ OH / %	Selektivität CO / %	Ausbeute CH ₃ OH / %	Ausbeute CO / %	H ₂ :CO ₂ / mol mol ⁻¹	RZA CH ₃ OH kg _{CH₃OH} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹	RZA CO kg _{CO} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹
230	190,5	36,3	69,9	30,1	25,4	10,9	3	0,09	0,03
250	194,7	38,3	61,0	39,0	23,4	14,9	3	0,08	0,05
260	192,8	34,1	54,7	45,3	18,7	15,5	3	0,06	0,05
270	199,2	34,4	41,6	58,4	14,3	20,1	3	0,05	0,06
300	195,9	29,3	23,3	76,7	6,8	22,5	3	0,02	0,06
330	195,4	39,3	8,1	91,9	3,2	36,1	3	0,01	0,09

Tabelle 9-8: Übersicht aller charakteristischen Größen (Umsatz, Ausbeute, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) für $H_2:CO_2 = 3:1$ ($p = 150$ bar, $m_{Kat} = 2,5$ g, 1"-PFR, CZA).

Temperatur / °C	Verweilzeit / s	Umsatz CO ₂ / %	Selektivität CH ₃ OH / %	Selektivität CO / %	Ausbeute CH ₃ OH / %	Ausbeute CO / %	H ₂ :CO ₂ / mol mol ⁻¹	RZA CH ₃ OH kg _{CH₃OH} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹	RZA CO kg _{CO} kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹
230	5,3	10,3	71,6	28,4	7,4	2,9	3	1,25	0,43
250	5,4	17,4	64,0	36,0	11,1	6,3	3	1,81	0,89
260	5,3	19,0	56,0	44,0	10,6	8,4	3	1,73	1,19
270	5,5	28,3	42,2	57,8	12,0	16,4	3	1,85	2,21
300	5,4	34,1	25,0	75,0	8,5	25,5	3	1,25	3,29
330	5,4	33,7	8,4	91,6	2,8	30,9	3	0,39	3,77

9.4 Berechnungen der charakteristischen Größen mit AspenPlus®

Tabelle 9-9: Übersicht der charakteristischen Größen am Gleichgewicht, berechnet mit AspenPlus® und RKS-MHVII ($p = 150$ bar, $H_2:CO_2 = 3:1$).

Temperatur / °C	RWGS CO ₂ -Umsatz Ausbeute CO / %	MS CO ₂ -Umsatz Ausbeute CH ₃ OH / %	RWGS CO ₂ - Umsatz / %	und Ausbeute CH ₃ OH / %	MS Ausbeute CO / %	Selektivität CH ₃ OH / %	Selektivität CO / %
200	10,7	97,7	97,8	97,7	0,0	100,0	0,0
210	11,8	97,0	97,0	97,0	0,0	100,0	0,0
220	12,9	77,3	76,6	76,1	0,5	99,3	0,7
230	14,1	60,5	60,9	59,9	1,0	98,4	1,6
240	15,3	56,0	56,6	55,1	1,5	97,4	2,6
250	16,6	51,9	52,8	50,6	2,1	96,0	4,0
260	17,9	48,2	49,4	46,4	2,9	94,1	5,9
270	19,2	44,7	46,3	42,3	4,0	91,4	8,6
280	20,5	41,4	43,7	38,4	5,3	87,9	12,1
290	21,9	38,4	41,4	34,6	6,9	83,4	16,6
300	23,3	35,6	39,6	30,8	8,8	77,8	22,2
310	24,7	33,0	38,1	27,2	10,9	71,3	28,7
320	26,1	30,6	37,0	23,7	13,3	64,0	36,0
330	27,5	28,3	36,3	20,4	15,9	56,2	43,8
340	28,9	26,3	35,9	17,3	18,6	48,2	51,8
350	30,3	24,4	35,9	14,6	21,3	40,5	59,5
360	31,8	22,6	36,1	12,1	24,0	33,5	66,5
370	33,2	21,0	36,6	9,9	26,6	27,2	72,8
380	34,6	19,5	37,2	8,1	29,1	21,8	78,2
390	36,0	18,2	38,0	6,6	31,4	17,3	82,7
400	37,4	16,9	38,9	5,3	33,6	13,7	86,3

9.5 Verfahrensvorschlag – Details zur Simulation

Die Ströme des Verfahrensvorschlags wurden mit Hilfe der Simulationssoftware AspenPlus® V8.6 berechnet und werden in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet (s. **Tabelle 9-10** und **Tabelle 9-11**), zudem ist in **Abbildung 9-1** das Fließbild gezeigt. Als Rechnungsmethode für den Reaktor (RStoic) wurde die EOS RKS-MHVII verwendet. Desweiteren sind feste Umsatz- und Bildungsdaten für die jeweiligen Edukte und Produkte entsprechend der Reaktionsstöchiometrie und Versuchsergebnisse berücksichtigt. Als Reaktionen wurden die Gleichungen der CH₃OH-Synthese aus CO und CO₂ und RWGS verwendet. Die Umsatzrate für CO zu CH₃OH wurde abgeschätzt und ca. 50 % kleiner als die CH₃OH-Ausbeute eingestuft. Die Auslegung der restlichen Apparate wurde über das NRTL-Modell durchgeführt und die Gase wurden als Henry-Gase eingesetzt. Als Nebenprodukte wurden dem Feed in kleinen Mengen CH₃OCH₃ und *iso*-Propanol CH₃CH(OH)CH₃ zugefügt. Mit Hilfe der DESTWU-Shortcut-Methode wurden die Parameter der Rektifikationskolonne bestimmt, welche anschließend in der RadFrac-Methode Anwendung fanden und verfeinert wurden. Als Ausgangsstoff-mengenanteile von CH₃OH im Kopfprodukt wurden 0,999 und im Sumpfprodukt 0,001 vorgegeben. Der Purge wurde auf 5 % eingestellt. Auf die erste Kolonne

zum Abtrennen der gelösten Gasen und Leichtsiedern wurde verzichtet, da bereits die Entspannung von 150 auf 2 bar die Gaslöslichkeit ausreichend herabgesetzt und keine weiteren Leichtsieder im Rohmethanol vorhanden waren. Weitere Leichtsieder konnten aufgrund fehlender Wechselwirkungsparameter von H_2O , HCOOH und HCOOCH_3 nicht berücksichtigt werden.

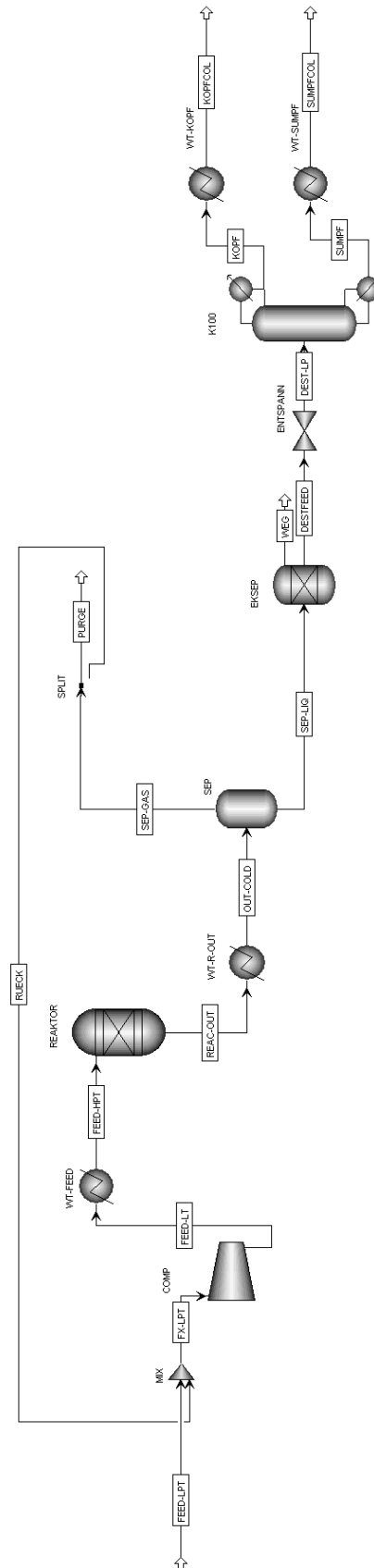


Abbildung 9-1: Schema des Fließbildes für den Verfahrensvorschlag in der Simulationssoftware AspenPlus®.

Tabelle 9-10: Übersicht der Stoffströme und Umgebungsbedingungen der Verfahrenssimulation für 230 °C.

	Feed	Rückführung	Feed Rückführung +	hochge- heizt	Reaktoraus- gang	Kondensator flüssig	Feed für Dest	Kopf	Sumpf	Kondensator Gas	Purge
Stream	Feed- LPT	Rueck	FX-LPT	Feed-HPT	Reac-Out	Sep-Liq	Dest-LP	Kopf	Sumpf	Sep-Gas	Purge
Temperatur / °C	25	35,8	33,7	230	230	35	35	78,3	110,9	35	35,8
Druck / bar	40	150	40	150	150	150	2	1,7	2,21	150	150
\dot{n} / kmol h ⁻¹	68567	805208	873775	873775	861111	13523	13132	6260	6872	847588	42379
\dot{m} / kg h ⁻¹	890235	10162800	11053100	11053100	11053300	355541	338922	200564	138358	10697700	534886
\dot{V} / m ³ h ⁻¹	42295	137776	557257	243687	250538	426	404	276	159	144771	7251
Massenanteile / g g ⁻¹											
H ₂	0,115	0,119	0,119	0,119	0,115	135 ppm				0,119	0,119
CO ₂	0,849	0,864	0,863	0,863	0,837	0,019				0,864	0,864
CH ₃ OH		0,002	0,002	0,002	0,021	0,568	0,596	1	0,009	0,002	0,002
H ₂ O		299 ppm	275 ppm	275 ppm	0,011	0,329	0,346	193 ppm	0,846	299 ppm	299 ppm
CO		0,009	0,008	0,008	0,009	11 ppm				0,009	0,009
CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,022	83 ppm	0,002	0,002	0,002	0,056	0,059	196 ppb	0,144	83 ppm	83 ppm
(CH ₃) ₂ O	0,014	0,005	0,006	0,006	0,006	0,027				0,005	0,005
Stoffmengen Anteile / mol mol ⁻¹											
H ₂	0,741	0,746	0,745	0,745	0,734	0,002				0,746	0,746
CO ₂	0,25	0,248	0,248	0,248	0,244	0,011				0,248	0,248
CH ₃ OH		967 ppm	891 ppm	891 ppm	0,008	0,466	0,48	1	0,006	967 ppm	967 ppm
H ₂ O		210 ppm	193 ppm	193 ppm	0,008	0,481	0,495	344 ppm	0,946	210 ppm	210 ppm
CO		0,004	0,004	0,004	0,004	11 ppm				0,004	0,004
CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,005	17 ppm	397 ppm	397 ppm	403 ppm	0,025	0,025	104 ppb	0,048	17 ppm	17 ppm
(CH ₃) ₂ O	0,004	0,001	0,002	0,002	0,002	0,016				0,001	0,001

Tabelle 9-11: Übersicht der Stoffströme und Umgebungsbedingungen der Verfahrenssimulation für 330 °C.

	Feed	Rückführung	Feed + Rückführung	hochge- heizt	Reaktoraus- gang	Kondensator flüssig	Feed für Dest	Kopf	Sumpf	Kondensator Gas	Purge
Stream	Feed-LPT	Rueck	FX-LPT	Feed-HPT	Reac-Out	Sep-Liq	Dest-LP	Kopf	Sumpf	Sep-Gas	Purge
Temperatur / °C	25	35,4	32,2	330	330	35	35	66,6	104,9	35	35,4
Druck / bar	40	150	40	150	150	150	2	1,1	1,61	150	150
\dot{n} / kmol h ⁻¹	43620	226484	270104	270104	257593	19188	18768	6231	12537	238405	11920
\dot{m} / kg h ⁻¹	691728	4472380	5164100	5164100	5163950	456190	438296	199622	238675	4707760	235388
\dot{V} / m ³ h ⁻¹	26833	38726	171351	90301	90560	528	505	269	267	40720	2038
Massenanteile / g g ⁻¹											
H ₂	0,086	0,04	0,046	0,046	0,036	77 ppm				0,04	0,04
CO ₂	0,87	0,249	0,332	0,332	0,228	0,011				0,249	0,249
CH ₃ OH		0,001	0,001	0,001	0,04	0,439	0,456	1	0,002	0,001	0,001
H ₂ O		237 ppm	205 ppm	205 ppm	0,043	0,483	0,502	215 ppm	0,923	237 ppm	237 ppm
CO		0,708	0,613	0,613	0,645	0,002				0,708	0,708
CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,026	51 ppm	0,004	0,004	0,004	0,039	0,041	1 ppm	0,075	51 ppm	51 ppm
(CH ₃) ₂ O	0,018	0,002	0,004	0,004	0,004	0,026				0,002	0,002
Stoffmengen Anteile / mol mol ⁻¹											
H ₂	0,673	0,387	0,434	0,434	0,359	914 ppm				0,387	0,387
CO ₂	0,314	0,112	0,144	0,144	0,104	0,006				0,112	0,112
CH ₃ OH		738 ppm	619 ppm	619 ppm	0,025	0,325	0,333	1,000	0,001	738 ppm	738 ppm
H ₂ O		259 ppm	218 ppm	218 ppm	0,048	0,637	0,651	383 ppm	0,975	259 ppm	259 ppm
CO		0,499	0,418	0,418	0,462	0,001				0,499	0,499
CH ₃ CH(OH)CH ₃	0,007	17 ppm	0,001	0,001	0,001	0,016	0,016	688 PPB	0,024	17 ppm	17 ppm
(CH ₃) ₂ O	0,006	901 ppm	0,002	0,002	0,002	0,014				901 ppm	901 ppm

In **Tabelle 9-12** sind die in der Simulation verwendeten Bildungsraten für den RStoic-Reaktor und die Heizleistung der Kolonne gelistet. Die Bildungsraten für CO und CH₃OH aus CO₂ entsprechen den Ausbeuten der Versuchsergebnissen bei 230 und 330 °C. Die Bildungsrate von CH₃OH aus CO wurde abgeschätzt und orientiert sich an einen 50 – 80 %-igen Umsatz von CO zu CH₃OH. ^[Ull-2012]

Tabelle 9-12: Übersicht der verwendeten Bildungsraten im RStoic-Reaktor und die Heizleistung der Kolonne für die Simulation des Verfahrensvorschlags in AspenPlus®.

	Einheit	Reaktor 230 °C	Reaktor 330 °C
Bildungsraten			
CH ₃ OH aus CO ₂	kmol h ⁻¹	4340	3906
CO	kmol h ⁻¹	2170	8322
CH ₃ OH aus CO	kmol h ⁻¹	2000	2346
Anteil von CH ₃ OH-Bildungsrate	mol mol ⁻¹	0,46	0,60
Heizleistung Rektifikation	MW	177	188

9.6 Katalysatoreigenschaften

Tabelle 9-13: Übersicht der Katalysatordichten und -porositäten.

Katalysator		CZA	Industrieller Katalysator
Zw.-Korn-V. (Porosität)	mL mL _{Kat} ⁻¹	0,5	0,8
Schüttdichte	g mL ⁻¹	0,5	1,1
(Roh-)Dichte	g mL ⁻¹	1,8	5,3

Björn Kommoß
Uhlandstr. 4
64354 Reinheim

25. Mai 2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Reinheim, den 25. Mai 2016

Björn Kommoß, M.Sc.

Björn Kommoß
Uhlandstr. 4
64354 Reinheim

25. Mai 2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Reinheim, den 25. Mai 2016

Björn Kommoß, M.Sc.

Lebenslauf

Geburtsdatum	18.01.1988	Berlin-Reinickendorf
Akademische Ausbildung	02/2013 - 05/2016	Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik Darmstadt Kollegiat im interdisziplinären Forschungskontext der Energiewissenschaft
	10/2011 - 05/2016	Technische Universität Darmstadt Promotion unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie „Die Hydrierung von CO ₂ zu CH ₃ OH unter überkritischen Bedingungen – eine reaktionstechnische Untersuchung “
	2009 – 2011	Universität Duisburg-Essen M.Sc. Chemie Prof. Dr. M. Ulbricht am Institut für Technische Chemie II „Heterogene Katalysatoren zur Dehydratisierung von Ethanol im nah- und überkritischen Wasser“
	2006 – 2009	Universität Duisburg-Essen B.Sc. Chemie Prof. em. Dr. A. Schönbacher am Institut für Technische Chemie I „Messung des Stoffübergangskoeffizienten von Benzoesäure von der Wasser- in die Cyclohexanphase“
Sommer-universität	07/2014	University of Strathclyde, Glasgow, Schottland Life Long Learning Intensive Course 2014, 3 Wochen „Process Intensification by High Pressure Technologies – Actual Strategies for Energy and Resources Conservation“
Schulbildung	2004 – 2006	Lycée d'Aiguerande Belleville sur Saône / Frankreich Abschluss Baccalaureat Scientifique
	2000 – 2004	Peter-Joseph-Lenné Gesamtschule Hoppegarten (bei Berlin)
	1994 – 2000	Hans-Fallada Grundschule Neuenhagen bei Berlin
Tätigkeiten	seit 11/2015	Laborleiter bei Evonik Industries AG
	10/2011 - 06/2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert G. Vogel

Reinheim, 25. Mai 2016

Björn Kommoß, M.Sc.